

ANNALEN
DER
PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE.

BAND XVI.

PHY

PHYSIK UND CHEMIE

1881

PHYSIK UND CHEMIE

PHYSIK UND CHEMIE

PHYSIK UND CHEMIE

ANNALEN
DER
PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH
F. A. C. GREY, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE.

BAND XVI.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERT ZWEI UND FÜNFZIGSTER.

UNTER MITWIRKUNG
DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT IN BERLIN

UND INSBESONDERE DES HERRN

H. HELMHOLTZ

HERAUSGEGEBEN VON

G. WIEDEMANN.

NEBST FÜNF FIGURENTAFELN.



LEIPZIG, 1882.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIIUS BARTH.

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON ROBERT BUNSEN

UND ADOLF W. VON BAUER, A. D. F. R. G. E. S. S. E. R.

NEUER FOLGE

HAFT VII

UND BEI DER VERLAGS-ANSTALT FÜR ALLE VERLAGS-ANSTALTEN

VERLAGS-ANSTALT FÜR ALLE VERLAGS-ANSTALTEN

DER VERLAGS-ANSTALT FÜR ALLE VERLAGS-ANSTALTEN

UND BEI DER VERLAGS-ANSTALT FÜR ALLE VERLAGS-ANSTALTEN

M. HELMHOLTZ

VERLAGS-ANSTALT FÜR ALLE VERLAGS-ANSTALTEN

G. WIDEMANN

VERLAGS-ANSTALT FÜR ALLE VERLAGS-ANSTALTEN



LEIPZIG, 1882

VERLAGS-ANSTALT FÜR ALLE VERLAGS-ANSTALTEN

Inhalt.

Neue Folge. Band XVI.

Fünftes Heft.

	Seite
I. A. König. Ueber die Beziehungen zwischen der galvanischen Polarisation und der Oberflächenspannung des Quecksilbers	1
II. R. Colley. Ueber die in einem geschlossenen Stromkreise geleistete Arbeit äusserer Kräfte	39
III. W. Hallock. Ueber galvanische Polarisation und über das Smee'sche Element	56
IV. E. Ketteler. Theorie der circular und elliptisch polarisirenden Mittel	86
V. E. Albert. Ueber die Aenderung des Farbentones von Spectralfarben und Pigmenten bei abnehmender Lichtstärke	129
VI. A. Witkowski. Ueber den Einfluss der Deformation auf die electriche Leitungsfähigkeit	161
VII. A. Ritter. Untersuchungen über die Höhe der Atmosphäre und die Constitution gasförmiger Weltkörper	166

Geschlossen am 15. April 1882.

Sechstes Heft.

	Seite
I. J. Elster u. H. Geitel. Ueber die Electricität der Flamme	193
II. H. Brongersma. Ueber Doppelbrechung bei Glas und Schwefelkohlenstoff, hervorgerufen durch electriche Influenz	222
III. C. Dieterici. Ueber Messung kleiner electriche Widerstände	234
IV. P. Silow. Notiz über schwach magnetische und diamagnetische Körper	247
V. G. Hüfner. Einige Versuche über Diffusion von Gasen durch den Hydrophan von Czernowitza	253
VI. W. Voigt. Allgemeine Formeln für die Bestimmung der Elasticitätsconstanten von Krystallen durch die Beobachtung der Biegung und Drillung von Prismen	273
VII. P. Volkmann. Ueber die Molecularanziehung von Flüssigkeiten aufeinander	321
VIII. C. Pulfrich. Entgegnung auf die Abhandlung des Hrn. V. v. Lang: „Bestimmung der Brechungsquotienten einer concentrirten Cyaninlösung“	335
IX. R. Schelske. Versuche über Farbenmischungen	349
X. F. Boas. Ein Beweis des Talbot'schen Satzes und Bemerkungen zu einigen aus demselben gezogenen Folgerungen	359
XI. F. Kessler. Ueber den Ersatz eines centrirtten Systems brechender Kugelflächen durch eine einzige dieser Art	362
XII. W. Holtz. Ueber singende Condensatoren	366
XIII. — Ueber gefärbte Funken und ihre Erzeugung durch innere und äussere Widerstände	367
XIV. K. L. Bauer. Bemerkungen über die Hervorbringung der Lichtenberg'schen Figuren	368

Geschlossen am 15. Mai 1882.

Siebentes Heft.

I. V. Steudel. Ueber Transpiration von Dämpfen (III. Abhandl.)	369
II. L. Meyer. Ueber Transpiration von Dämpfen (IV. Abhandl.)	394
III. W. Voigt. Allgemeine Formeln für die Bestimmung der Elasticitätsconstanten von Krystallen durch die Beobachtung der Biegung und Drillung von Prismen	398

Inhalt.

VII

	Seite
IV. W. Voigt. Volumen- und Winkeländerung krystallinischer Körper bei all- oder einseitigem Druck	416
V. E. Lommel. Zur Theorie des Lichts	427
VI. H. Heine. Ueber die Absorption der Wärme durch Gase und eine darauf beruhende Methode zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der atmosphärischen Luft	441
VII. P. Volkmann. Zum absoluten Maasssystem	481
VIII. L. Sohncke. Ableitung des Grundgesetzes der Krystallographie aus der Theorie der Krystallostructur	489
IX. A. Walter. Ueber die molecular-kinetischen Gesetze der Verdampfungswärme und der specifischen Wärme der Körper in verschiedenen Aggregatformen	500
X. R. Clausius. Ueber die verschiedenen Maasssysteme zur Messung electricischer und magnetischer Grössen	529
XI. B. J. Goossens. Ueber die metallische galvanische Kette von Perry und Ayrton	551
XII. F. Auerbach. Das Waltenhofen'sche Phänomen und die Entmagnetisirung von Eisenkörpern	554
XIII. F. Narr. Zum Verhalten der Electricität in Gasen	558

Geschlossen am 1. Juni 1882.

Achtes Heft.

I. F. Braun. Ueber die Electricitätsentwicklung als Aequivalent chemischer Processe	561
II. V. Wietlisbach. Die Theorie des Mikrotelephons	594
III. F. Kohlrausch. Ueber Prismenbeobachtungen mit streifend einfallendem Licht und über eine Abänderung der Wollaston'schen Bestimmungsmethode für Lichtbrechungsverhältnisse	603
IV. — Ueber die Einstellung eines Objectes am Totalreflectometer	609
V. E. B. Hagen. Ueber die Spannung des gesättigten Quecksilberdampfes bei niederen Temperaturen	610
VI. L. Grossmann. Ueber die Bestimmung der inneren Reibungsconstanten von Gasen und Flüssigkeiten mittelst schwingender Scheiben	619

	Seite
VII. Th. S. Schmidt. Bestimmung der Reibung der Flüssigkeiten nach der Methode von Maxwell	633
VIII. H. Schröder. Untersuchungen über die Volumeneconstitution flüssiger Verbindungen	660
IX. C. Rammelsberg. Ueber die Phosphate des Thalliums und Lithiums	694
X. — Ueber Kaliumdithalliumchlorid	709
XI. J. Elster u. H. Geitel. Ueber die Electricität der Flamme	711
Berichtigungen	712

Geschlossen am 1. Juli 1882.

Nachweis zu den Figurentafeln.

- Taf. I. König, Fig. 1—10. — Hallock, Fig. 11—12.
 Taf. II. Ketteler, Fig. 1—2. — Albert, Fig. 3—17.
 Taf. III. Elster, Fig. 1—4. — Brongersma, Fig. 5. — Häfner, Fig. 6—7.
 Taf. IV. Heine, Fig. 1—10.
 Taf. V. Hagen, Fig. 1—3. — Schmidt, Fig. 4.

**I. Ueber die Beziehungen zwischen der galvanischen
Polarisation und der Oberflächenspannung des
Quecksilbers;
von Arthur König.**

Mit eingeschalteten Bemerkungen von H. Helmholtz.

(Hierzu Taf. I Fig. 1–10.)

§ 1. Die von Thomas Young¹⁾, Laplace²⁾, Poisson³⁾ und Gauss⁴⁾ mathematisch begründete Theorie der zuerst von Leonardo da Vinci⁵⁾ beobachteten Capillarercheinungen betrachtet die in Flüssigkeitsoberflächen auftretenden Kräfte als Functionen gewisser Constanten, welche nur abhängig seien von der Natur dieser Flüssigkeit, beziehungsweise der beiden sich in der gemeinsamen Oberfläche berührenden Flüssigkeiten. Beim Hindurchleiten eines galvanischen Stromes durch eine solche Trennungsfläche, speciell in dem Fall, wo diese einerseits von Quecksilber gebildet wurde, waren allerdings mehrfach Formänderungen derselben beobachtet

1) Th. Young, Phil. Trans. 1805. Mit Zusätzen abgedruckt in Th. Young, A course of lectures on natural philosophy and the mechanical arts. London 1807. 2. p. 649. Eine nicht mathematische Theorie der Capillaritätserscheinungen findet sich in demselben Werke. 1. p. 618.

2) Laplace, Oeuvres de Laplace. 4. p. 359 u. 462. Par. 1845.

3) Poisson, Nouvelle théorie de l'action capillaire. Par. 1831.

4) Gauss, C. F. Gauss' Werke. 5. p. 29. Gött. 1867.

5) Die hierauf bezüglichen Aufzeichnungen Leon. da Vinci's finden sich in seinem Code atlantique genannten Manuscripte, welches in der Biblioteca Ambrosiana zu Mailand aufbewahrt wird. Vgl. Libri, Histoire des sciences mathématiques en Italie. 3. p. 35, 36 und 54. Par. 1840.

worden, und zwar von Henry¹⁾, Gerboin²⁾, Erman³⁾, Hellwig⁴⁾, Sérullas⁵⁾, Herschel⁶⁾, Pfaff⁷⁾, Runge⁸⁾, Nobili⁹⁾, Draper¹⁰⁾, Paalzow¹¹⁾, Gore¹²⁾ und Wright¹³⁾; aber man hatte niemals diese Thatsachen einer genaueren theoretischen Erörterung und kritischen Sichtung unterzogen. Erst durch die Versuche des Hrn. Lippmann¹⁴⁾ wurde nachgewiesen, dass auch der zwischen den beiden Flüssig-

1) W. Henry, Nicholson's Journ. 4. p. 223. 1801. Vgl. Gilb. Ann. 6. p. 369. 1800.

2) A. C. Gerboin, Ann. de chimie. 41. p. 196. an X (1801/2.) Vgl. Gilb. Ann. 11. p. 340. 1802.

3) P. Erman, Gilb. Ann. 82. p. 261. 1809. Vgl. eine auf diese Abhandlung bezügliche Bemerkung J. S. C. Schweigger's in Schweigg. Journ. 48. p. 324. 1826.

4) Vgl. die eben citirte Abhandl. von P. Erman.

5) G. S. Sérullas, Journ. de phys., de chim. et d'hist. natur. 91. p. 170. 1820. und 93. p. 115. 1821. — Ann. de chim. et de phys. (2) 34. p. 192. 1827.

6) J. F. W. Herschel, Phil. Trans. 1. p. 162. 1824. Vgl. Ann. of phil. 1824. p. 233. Schweigg. Journ. 42. p. 118. 1824 u. 44. p. 177. 1825. Pogg. Ann. 1. p. 351. 1824. Ann. de chim. et de phys. (2) 28. p. 280. 1825. — Edinb. Journ. of Sc. 1825 II. p. 193. Vgl. Schweigg. Journ. 48. p. 246. 1826.

7) C. H. Pfaff, Schweigg. Journ. 48. p. 190. 1826. Vgl. eine diese Beobachtungen betreffende Bemerkung von J. S. C. Schweigger in Schweigg. Journ. 48. p. 249. 1826.

8) F. F. Runge, Pogg. Ann. 8. p. 107. 1826. Pogg. Ann. 15. p. 95. 1829. Pogg. Ann. 16. p. 304. 1829. Pogg. Ann. 17. p. 472. 1829.

9) L. Nobili, Bibl. univ. 35. p. 261. 1827. Vgl. Schweigg. Journ. 54. p. 40. 1828.

10) J. W. Draper, Phil. Mag. (3). 26. p. 185. 1845. Vgl. Pogg. Ann. 67. p. 284. 1846.

11) A. Paalzow, Pogg. Ann. 104. p. 413. 1858.

12) G. Gore, Proc. of the Roy. Soc. of Lond. 10. p. 235. 1859. — 11. p. 177. 1861. Vgl. Phil. Mag. (4). 22. p. 555. 1861. — Proc. of the Roy. Soc. of Lond. 11. p. 491. 1861. Vgl. Phil. Mag. (4). 24. p. 401. 1862. — Proc. of the Roy. Soc. of Lond. 11. p. 504. 1861. Vgl. Phil. Mag. (4). 24. p. 403. 1862.

13) T. S. Wright, Phil. Mag. (4). 19. p. 129. 1860.

14) G. Lippmann, Pogg. Ann. 149. p. 546. 1873. Vgl. Compt. rend. 76. p. 1407. 1873. — Ann. de chim. et de phys. (5). 5. p. 494. 1875. — (5). 12. p. 265. 1877. — Compt. rend. 85. p. 142. 1877. — Wied. Ann. 11. p. 316. 1880.

keiten bestehende Potentialunterschied von Einfluss auf die Grösse der Capillarconstante ist. Das allgemeine Interesse, welches diese Versuche und die sich an die erste sie betreffende Abhandlung anknüpfende Controverse zwischen Hrn. Lippmann und Hrn. Quincke¹⁾ hervorriefen, veranlasste Hrn. Geheimrath Helmholtz, nachdem er zuvor bereits einige diesen Gegenstand betreffende Vorarbeiten im hiesigen physikalischen Institute der Universität hatte vornehmen lassen, mich aufzufordern, die Lippmann'schen Resultate einer experimentellen Prüfung zu unterziehen und zugleich das Quecksilber nicht nur in Berührung mit verdünnter Schwefelsäure, sondern auch in Berührung mit anderen Säuren sowie mit verschiedenen Salzlösungen zu polarisiren.

§ 2. Abweichend von den bisherigen Methoden zur Messung der Capillarconstanten des Quecksilbers, welche auf der Messung der Depression in Capillarröhren oder der Höhe ausgedehnter, auf horizontaler Unterlage liegender Tropfen beruhten, sollte es hier einmal versucht werden, die Oberflächenspannung durch Beobachtung der Krümmung an dem Scheitel eines Quecksilbertropfens oder vielmehr einer Capillarfläche, welche mit der oberen Hälfte eines freiliegenden Tropfens congruent ist, zu bestimmen. Hierbei war man unabhängig von der Adhäsion zwischen Quecksilber, Flüssigkeit und Glas, was um so günstiger, als bei früheren Messungen der Oberflächenspannung sich gerade diese Adhäsion sehr veränderlich gezeigt hatte und eine Fehlerquelle bildete.

Um nun solche Capillarflächen mit Leichtigkeit unter einer den galvanischen Strom leitenden Flüssigkeit herstellen zu können, wurde nach Angabe des Hrn. Geheimrath Helmholtz folgender Apparat angefertigt. Eine ungefähr 100 mm im Durchmesser haltende Glasschale *a* (Fig. 1) ist an ein U-förmig gebogenes Rohr *b* angeschmolzen, dessen zweiter Schenkel bei *c*, etwas höher als der obere Rand der Schale, rechtwinkelig umbiegt, und dann, nachdem er eine kurze Strecke horizontal verlaufen, wiederum U-förmige Gestalt

1) G. Quincke, Pogg. Ann. 153. p. 161. 1874.

erhält. An den zweiten kürzeren Schenkel dieses Theiles ist ein Gefäß *n* angeschmolzen, dessen Durchschnitt Fig. 2 in natürlicher Grösse zeigt. Der scharfe Rand *oo* (Fig. 2) bildet einen Kreis von 9,00 mm im Durchmesser und liegt ungefähr 15 mm tiefer als der obere Rand der Schale *a* (Fig. 1). Indem man *mm* (Fig. 2) mit einem planparallelen Glase bedeckt und hierauf eine Dosenlibelle setzt, kann man vermittlest der Schrauben, die an dem Gestell angebracht sind, welches den ganzen bisher beschriebenen Apparat trägt, dem Rande *oo* eine horizontale Stellung geben. Füllt man nun diesen Apparat mit Quecksilber, sodass in dem horizontalen Theile der Röhre bei *c* (Fig. 1) keine Luftblasen mehr vorhanden sind, und die Schale *a* fast völlig gefüllt ist, so tritt bei *d* das Quecksilber kuppenförmig hervor.

Der zweite U-förmige Theil war in das Gefäß *ee* eingesenkt, welches bis *f* mit einer der benutzten electrolytischen Flüssigkeiten gefüllt war.

Die Zuleitung der Electricität, welche die Polarisation der Quecksilberkuppe bei *d* bewirkte, geschah durch einen bei *g* eingeschmolzenen Platindraht *i* und zwei Platinbleche *p₋* und *p₊*, welche in die Flüssigkeit des Gefäßes *ee* eintauchten. Ueber die benutzte Stromverzweigung wird weiter unten Näheres angegeben.

Gerade über der Quecksilberkuppe war ein rechtwinkliges Prisma *h* mit einer horizontal gestellten Kathetenfläche in die Flüssigkeit eingesenkt. In einer Entfernung von 794 mm von der anderen verticalen Kathetenfläche des Prismas war parallel zu ihr eine quadratische mit weissem Papier überzogene Glastafel aufgestellt, deren Seitenlänge 257 mm betrug, und in deren Mitte eine runde Oeffnung von ungefähr 50 mm Durchmesser eingeschliffen war. Wenn man durch diese Oeffnung nach dem oben erwähnten Prisma blickte, so sah man infolge der totalen Reflexion an der Hypotenusenfläche des Prismas und der Reflexion an der als Convexspiegel wirkenden Quecksilberkuppe ein aufrechtes verkleinertes Bild dieses weissen Schirmes. Vermittlest eines Ophthalmometers, welches unmittelbar hinter dieser Oeffnung, also da, wo wir uns soeben das Auge des Beobachters

dachten, aufgestellt war, konnte man dann die Grösse dieses Bildes messen. Diese Messungen wurden in einem dunklen Zimmer vorgenommen; nur der weisse Schirm war durch zwei kleine unmittelbar vor ihm stehende Lampen beleuchtet, deren Licht, soweit es nicht zu diesem Zwecke diente, in geeigneter Weise abgeblendet war. Das hierdurch entstehende helle, weisse Bild zeichnete sich auf einem völlig schwarzen Hintergrunde recht scharf ab. Dasselbe war, wie Fig. 3 zeigt, welche die beiden durch das Ophthalmometer hervorgebrachten Bilder im Zustande der Berührung darstellt, einigermassen verzerrt. Die schwach gekrümmten Seiten ermöglichten eine sehr scharfe Einstellung des Berührungsmomentes, so dass bei völliger Ruhe des Bodens, wie sie leider nur zu selten eintrat, mehrere Messungen desselben Bildes nur einen Unterschied von höchstens $\frac{1}{150}$ mm ergaben. Eine der Hauptschwierigkeiten, welche sich bei der Vornahme dieser Messungen einstellte, bestand nämlich darin, dass die Quecksilberkuppe trotz der Aufstellung des Apparates auf einem isolirten Pfeiler fast beständig infolge des Zitterns des Erdbodens in Bewegung begriffen war. Diese so störend einwirkenden Erschütterungen, welche eine deutliche Spiegelung in der Quecksilberkuppe meistens verhinderten, wurden veranlasst durch die für Beobachtungen der vorliegenden Art ungünstige Lage des hiesigen physikalischen Institutes in unmittelbarer Nähe zweier verkehrsreichen und nicht asphaltirten Strassen. Es gelang nur durch Vornahme der schliesslichen Messungen in später Abendstunde, wo wenigstens für Bruchtheile von Minuten keine Schwankungen zu bemerken waren, einigermassen genaue Resultate zu erzielen.

An Stelle des weissen quadratischen Schirmes wurde anfänglich der Abstand zweier mit Flachbrennern versehenen Lampen benutzt, welche mit der schmalen Seite der Flamme gegen das Prisma gekehrt waren. Bald zeigte sich jedoch, dass bei dieser Methode weniger genaue Messungen vorzunehmen waren, theils weil die durch das Ophthalmometer beobachteten Flammenbilder immer etwas astigmatisch waren, und theils weil die genaue Deckung zweier Flammenbilder

oder die genaue Lage eines Flammenbildes in der Mitte zweier anderen viel schwieriger einzustellen ist, als die Berührung zweier weissen, geeignet geformten Felder.

Es wurde auch einmal der Versuch gemacht, die Krümmung der Quecksilberkuppe in der Weise zu messen, dass man das Prisma wegnahm und ein Mikroskop senkrecht über ihr aufstellte. Ein kleines weisses quadratisches Papierblatt, durch welches das Objectiv in der Mitte hindurchgesteckt war, sollte als sich spiegelndes Object benutzt werden. Bald zeigte sich aber, dass zur Zeit der grössten Ruhe des Bodens, also am späten Abend, die passende Erleuchtung des weissen Blattes nicht zu bewerkstelligen war, und dass am Tage, wo eine solche Beleuchtung sich von selbst ergab, die fortwährend auf der Quecksilberkuppe hinziehenden Wellensysteme jede genaue Messung des Bildes unmöglich machten. Daher wurde diese Methode verlassen und zu der oben beschriebenen zurückgegangen.

In das Quecksilber der Schale *a* (Fig. 1) tauchte eine behufs ihrer Beschwerung mit Metallstücken gefüllte Glasflasche ein, welche vermittelt eines Flaschenzuges von dem hinter dem Ophthalmometer sitzenden Beobachter langsam gehoben und gesenkt werden konnte. Hierdurch war es möglich, die Quecksilberkuppe bei *d* (Fig. 1) mehr oder weniger hervorzutreiben, wobei sich ihre Krümmung am Scheitel und damit auch die Grösse des durch das Ophthalmometer gesehenen Bildes veränderte.

Ist die Kuppe nur sehr wenig herausgetrieben, so ist sie, wie Fig. 4 im Durchschnitt zeigt, ein Theil eines (ideellen) auf einer horizontalen Platte liegenden Quecksilbertropfens, dessen grösster Durchmesser bei *ab* zu denken ist, und es haben an dem scharfen Rande *oo* ihre Oberflächenelemente eine Neigung nach innen. Wird nun die Kuppe weiter hervorgedrängt, so wird *ab*, immer kleiner werdend, nach oben rücken und endlich in *oo* zu liegen kommen (Fig. 5). Es werden dann die Oberflächenelemente bei *oo* senkrecht stehen. Bei noch stärkerem Hervordrängen der Kuppe neigen sich die Oberflächenelemente bei *oo* nach aussen, und der grösste Durchmesser jenes (ideellen) Quecksilber-

tropfens wird (Fig. 6) bei ab liegen, also wieder grösser als oo sein. Das Minimum des Durchmessers tritt demnach ein, wenn die Oberflächenelemente bei oo senkrecht stehen, und zwar ist es gleich oo , bei unserem Apparate also gleich 9,00 mm.

Bezeichnen wir mit $2T$ den grössten Durchmesser eines frei auf einer horizontalen Platte liegenden Quecksilbertropfens und mit μ den Krümmungsradius an seinem Scheitel, so besteht nach Poisson¹⁾ bei solchen Tropfen, deren Durchmesser beträchtlich grösser ist als ihre Höhe — und das ist bei einem Tropfen von mindestens 9 mm Durchmesser der Fall —, die Gleichung:

$$\mu = \frac{a(1+\sqrt{2})}{4\sqrt{\pi}\sqrt{2}} \cdot \sqrt{\frac{a}{T+a(\sqrt{2}-1)}} \cdot e^{\frac{\sqrt{2}}{a}\{T+a(\sqrt{2}-1)\}}$$

worin a eine positive Constante bezeichnet, über deren Bedeutung weiter unten noch Näheres ausgeführt werden wird. Differentiiren wird nach T , so erhalten wir:

$$\frac{d\mu}{dT} = \frac{a(1+\sqrt{2})}{4\sqrt{\pi}\sqrt{2}} \cdot e^{\frac{\sqrt{2}}{a}\{T+a(\sqrt{2}-1)\}} \cdot \sqrt{\frac{a}{T+a(\sqrt{2}-1)}} \left\{ \frac{\sqrt{2}}{a} - \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{T+a(\sqrt{2}-1)} \right\}.$$

Der Krümmungsradius μ wird also solange mit T wachsen, als:

$$\frac{\sqrt{2}}{a} - \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{T+a(\sqrt{2}-1)} > 0$$

oder $T + a\left(\frac{3}{2\sqrt{2}} - 1\right) > 0$ oder $T + 0,06066 \cdot a > 0$.

Da nun a und T positiv sind, so ist diese Bedingung immer erfüllt; es wird also mit einem Minimum von T auch ein Minimum von μ eintreten. Dass damit auch ein Minimum in der Grösse des von dem weissen quadratischen Schirme erzeugten Bildes verbunden ist, wird weiter unten nachgewiesen werden.

1) Poisson, Nouvelle theorie etc. p. 216.

§ 3. Gehen wir nun dazu über, den Zusammenhang zwischen der Bildgrösse und der Oberflächenspannung darzulegen. Es sei in Fig. 7 ein verticaler durch den Schwerpunkt gehender Durchschnitt eines auf einer horizontalen Platte liegenden Quecksilbertropfens dargestellt. Die z -Axe der Coordinaten sei die Gerade, welche senkrecht steht auf der durch den grössten Umfang jenes Tropfens gelegten Kreisfläche, und gehe durch den Mittelpunkt dieses Kreises. Oberhalb dieser Fläche seien die z -Werthe positiv gerechnet. Es bezeichne ferner t den Abstand irgend eines Punktes von der z -Axe, so dass wir also unter t cylindrische Coordinaten zu verstehen haben. Dann besteht für den mittleren Theil der Oberfläche des Tropfens die Gleichung¹⁾:

$$z = z_0 + \frac{a^2}{\pi\mu} \int_0^\pi \left\{ 1 - e^{-\frac{t^2}{a^2}} \cos \psi \right\} d\psi,$$

worin z_0 den Werth von z in dem höchsten Punkte des Tropfens und μ , ebenso wie im vorigen Paragraphen, den Krümmungsradius an dieser Stelle bezeichnet. Aus der Ableitung dieser Gleichung geht hervor, dass sie bis zu demjenigen Werthe von t gültig ist, bei dem wir $(dz/dt)^3$ und $(dz/dt)^2 \cdot d^2z/dt^2$ nicht mehr gegen dz/dt vernachlässigen dürfen. Es kann nun von vornherein nicht entschieden werden, ob wir in der folgenden Anwendung innerhalb dieser Grenzen bleiben. Jedenfalls sind aber, da, wie die Messungen ergaben, nur Werthe von t benutzt wurden, die zwischen 0,5 und 0,8 mm liegen, während der Radius des Tropfens 4,5 mm betrug, wir also nur diejenigen Oberflächentheile zu beachten haben, welche der z -Axe verhältnissmässig nahe liegen, und für welche jene Differentialquotienten klein sind, zu der Annahme berechtigt, dass wir unter Voraussetzung der Gültigkeit dieser Gleichung numerische Werthe erhalten, welche wir als eine erste Annäherung betrachten können, und deren Grösse wir zur Prüfung unserer Voraussetzung benutzen dürfen. Eine solche am Schluss der Rechnung vorge-

1) Poisson, Nouvelle théorie etc. p. 213.

nommene Prüfung ergab nun, dass der grösste benutzte Werth von $(dz/dt)^3$ gleich 0,000 177, derjenige von $(dz/dt)^2 \cdot d^2z/dt^2$ gleich 0,000 001 54 war, während die in Betracht kommenden Werthe von dz/dt zwischen 0,05600 und 0,005 613 lagen. Hierdurch ist die Berechtigung der Anwendung unserer Formel für den vorliegenden Fall dargethan.

Ferner bezeichnet in der obigen Formel a^2 die später von Hrn. Quincke¹⁾ mit dem Namen „specifische Cohäsion“ belegte Capillaritätsconstante.²⁾

Es ist, um Irrthümer zu vermeiden, zu beachten, dass Beer³⁾ die Hälfte der specifischen Cohäsion ebenfalls mit a^2 bezeichnet, und dass diese Beer'sche Bezeichnung in manchen Abhandlungen benutzt wird. Die von Gauss⁴⁾ eingeführte Constante α^2 ist identisch mit diesem Beer'schen a^2 und hat auch wohl Beer veranlasst, von der Bezeichnung Poisson's abzuweichen.

Wir werden im Folgenden unter a^2 immer den Poisson'schen Werth verstehen und bemerken noch, dass zwischen unserem Werthe a^2 und der vielfach angegebenen Capillaritätsconstante α , die aber von der Gauss'schen Constante gleicher Bezeichnung zu unterscheiden ist, und über deren Definition weiter unten (in Anmerkung 2 zu diesem Paragraphen) Näheres zu finden ist, die Relation:

$$\alpha = \frac{1}{2} a^2 s$$

besteht, worin s die Differenz zwischen der Dichte des Quecksilbers und der Dichte der zweiten, das Quecksilber nach oben begrenzenden Flüssigkeit bezeichnet. Ist diese zweite Flüssigkeit die atmosphärische Luft, so kann man wegen der relativ geringen Dichte der letztern s gleich der Dichte des Quecksilbers setzen.

Kehren wir nun zu der von Poisson aufgestellten Gleichung:

1) G. Quincke, Pogg. Ann. 135. p. 646. 1868.

2) Die erste Einführung dieser Constante findet sich: Poisson, Nouvelle théorie etc. p. 108.

3) A. Beer, Einleitung in die mathemat. Theorie der Elasticität und Capillarität; von A. Giesen. p. 120. Leipzig 1869.

4) C. F. Gauss' Werke 5. p. 55.

$$z = z_0 + \frac{a^2}{\pi\mu} \int_0^\pi \left\{ 1 - e^{\frac{t\sqrt{2}}{a} \cos \psi} \right\} d\psi$$

zurück. Machen wir unter dem Integralzeichen die Substitution:

$$e^{\frac{t\sqrt{2}}{a} \cos \psi} = 1 + \sqrt{2} \frac{t}{a} \cos \psi + \left(\frac{t}{a}\right)^2 \cos^2 \psi + \frac{\sqrt{2}}{3} \left(\frac{t}{a}\right)^3 \cos^3 \psi \\ + \frac{1}{6} \left(\frac{t}{a}\right)^4 \cos^4 \psi + \frac{\sqrt{2}}{30} \left(\frac{t}{a}\right)^5 \cos^5 \psi + \frac{1}{90} \left(\frac{t}{a}\right)^6 \cos^6 \psi + \dots,$$

wo wir uns auf diese Glieder beschränken dürfen, weil wir später nur mit kleinen Werthen von t zu rechnen haben, so erhalten wir:

$$z = z_0 - \frac{a^2}{\pi\mu} \int_0^\pi \left\{ \sqrt{2} \left(\frac{t}{a}\right) \cos \psi + \left(\frac{t}{a}\right)^2 \cos^2 \psi + \frac{\sqrt{2}}{3} \left(\frac{t}{a}\right)^3 \cos^3 \psi \right. \\ \left. + \frac{1}{6} \left(\frac{t}{a}\right)^4 \cos^4 \psi + \frac{\sqrt{2}}{30} \left(\frac{t}{a}\right)^5 \cos^5 \psi + \frac{1}{90} \left(\frac{t}{a}\right)^6 \cos^6 \psi + \dots \right\} d\psi \\ = z - \frac{a^2}{\pi\mu} \left\{ \frac{1}{2} \pi \left(\frac{t}{a}\right)^2 + \frac{1}{16} \pi \left(\frac{t}{a}\right)^4 + \frac{1}{288} \pi \left(\frac{t}{a}\right)^6 + \dots \right\} \\ = z_0 - \frac{a^2}{\mu} \left\{ \frac{1}{4} \left(\frac{t}{a}\right)^2 + \frac{1}{16} \left(\frac{t}{a}\right)^4 + \frac{1}{388} \left(\frac{t}{a}\right)^6 + \dots \right\}$$

Differentiiren wir nun nach t , so ergibt sich:

$$\frac{dz}{dt} = -\frac{a^2}{\mu} \left\{ \frac{t}{a^2} + \frac{1}{4} \frac{t^3}{a^4} + \frac{1}{18} \frac{t^5}{a^6} + \dots \right\} \\ = -\frac{1}{\mu} \left\{ t + \frac{1}{4} \frac{t^3}{a^2} + \frac{1}{18} \frac{t^5}{a^4} + \dots \right\},$$

und hieraus folgt:

$$(1) \quad \mu = -\frac{1}{\frac{dz}{dt}} \left\{ t + \frac{1}{4} \frac{t^3}{a^2} + \frac{1}{18} \frac{t^5}{a^4} + \dots \right\},$$

welche Formel wir später benutzen werden.

In Fig. 8 ist in AB ein Durchschnitt des oberen Theiles des in Fig. 2 in natürlicher Grösse dargestellten Gefässes in vergrössertem Maassstabe abgebildet. Die Curve $abcd$ stellt den Durchschnitt der durch die Oberfläche der aus ad heraustretenden Quecksilberkuppe dar. Es sei CD die Grenz-

fläche von Flüssigkeit und Glas, und EF die Grenzfläche von Glas und Luft. Ferner sei GJ ein Durchschnitt durch den früher erwähnten, als Spiegelobject benutzten quadratischen weissen Glasschirm. Die halbe Seitenlänge dieses Schirmes, also GH , wollen wir mit S bezeichnen.

Da die Theorie des Ophthalmometers es uns erlaubt, von den an der Quecksilberkuppe reflectirten Strahlen nur die parallel der Axe des Ophthalmometers zurückgeworfenen zu beachten, so können wir aus der Grösse des Bildes, die wir gleich $2t$ setzen wollen, den Einfall- und Reflexionswinkel ε der von dem Rande des Schirmes ausgehenden und in das Ophthalmometer gelangenden Strahlen berechnen.

Die Linie $GKLb$ stelle einen von dem Rande des Schirmes auf die Quecksilberkuppe bei b auffallenden Lichtstrahl dar, der hier nach M so reflectirt wird, dass seine Richtung parallel der mit oH bezeichneten z -Axe wird, wobei zu beachten ist, dass letztere mit der Axe des hinter dem Schirme aufgestellten Ophthalmometers zusammenfällt. Es ist dann $HM = t$, d. h. gleich der halben Bildgrösse. In unserer schematischen Figur haben wir die in dem Prisma stattfindende totale Reflexion der Uebersichtlichkeit der Zeichnung halber nicht berücksichtigt und ferner auch nicht überall denselben Maassstab angewendet, so ist $ad = 9 \text{ mm} = 2T$ viel zu gross, und $fH = 794 \text{ mm} = w$, sowie $JG = 257 \text{ mm} = S$ viel zu klein im Verhältniss zu $ce = 22 \text{ mm} = u$ und $ef = 30 \text{ mm} = v$. Genau genommen ist u von der Krümmung der Curve $abcd$ abhängig, also variabel, aber die Aenderung ist so gering, dass wir sie nicht zu beachten brauchen. Bezeichnen wir mit n_1 den Brechungscoefficienten des zum Prisma verwendeten Glases und mit n_2 den der benutzten Flüssigkeit, so ergibt sich die Gleichung:

$$(2) \quad GM = S - t = u \cdot \operatorname{tg} 2\varepsilon + v \cdot \frac{\frac{n_1}{n_2} \sin 2\varepsilon}{\sqrt{1 - \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2 \sin^2 2\varepsilon}} + w \cdot \frac{n_1 \sin 2\varepsilon}{\sqrt{1 - n_1^2 \sin^2 2\varepsilon}}.$$

Die numerische Berechnung zeigte, dass alle beobachteten Werthe von t solche Werthe für $S - t$ ergaben, die

zwischen denjenigen Werthen lagen, welche man aus der letzten Gleichung erhielt, wenn man:

$$\varepsilon = 3^{\circ} 12' 15'' \quad \text{und} \quad \varepsilon = 3^{\circ} 12' 50'' \quad \text{setzte.}$$

Indem nun für einige dazwischen liegende Werthe von ε die Grösse t ausgerechnet wurde, konnte man durch Interpolation den Werth von ε für alle Werthe von t erhalten.

Andererseits ist aber, wie aus Fig. 8 hervorgeht:

$$\operatorname{tg} \varepsilon = -\frac{dz}{dt},$$

so dass unsere früher abgeleitete Formel (1) nunmehr die Gestalt erhält:

$$(3) \quad \mu = \frac{1}{\operatorname{tg} \varepsilon} \left\{ t + \frac{t^3}{a^2} + \frac{t^5}{18a^4} + \dots \right\}.$$

Mit Hülfe der erhaltenen Relationen ist es nun leicht, zunächst den noch rückständigen Nachweis zu führen, dass mit einem Minimum von μ auch ein Minimum der Bildgrösse eintreten muss. Da in Formel (2) alle Grössen, mit Ausnahme von t und ε , Constanten sind, so ist es leicht ersichtlich, dass mit abnehmendem t der Werth von $\operatorname{tg} 2\varepsilon$ wachsen muss, und umgekehrt. Es wird demnach das Minimum von t mit dem Maximum von $\operatorname{tg} \varepsilon$ zusammenfallen. Dann ergibt aber Formel (3), dass mit einem Minimum von t auch ein Minimum von μ verbunden ist.

Wenden wir uns nunmehr zur Darlegung, wie es möglich ist, aus der Bildgrösse vermittelst der Formeln (2) und (3), zu denen wir noch die früher bereits benutzte:

$$(4) \quad \mu = \frac{a(1+\sqrt{2})}{4\sqrt{\pi}\sqrt{2}} \cdot \sqrt{\frac{a}{T+a(\sqrt{2}-1)}} \cdot e^{\frac{\sqrt{2}}{a}\{T+a(\sqrt{2}-1)\}^2} \quad ^1)$$

hinzufügen, den Werth von a numerisch zu ermitteln.

Die Formel (4) benutzte ich zur Berechnung einer Tabelle für eine grosse Anzahl nahe zusammen liegender Werthe von μ , indem ich für a in kleinen, gleichen Intervallen fortschreitende Werthe einsetzte, welche das Gebiet

1) Es sei hier bemerkt, dass in der Abhandlung des Hrn. Quincke (Pogg. Ann. 105. p. 31. 1858) irrthümlich der Werth von $(1+\sqrt{2})/(4\sqrt{\pi}\sqrt{2})$ zu 2,8634 statt zu 0,28634 angegeben ist.

umfassten, auf dem die schliesslich sich ergebenden Werthe dieser Constante zu erwarten waren. Die Intervalle waren so eng gewählt, dass ich durch lineare Interpolation die zwischenliegenden Werthe erhalten konnte.

War nun nach der Herstellung des Maximums der Krümmung die Grösse des Bildes, d. h. der Werth von $2t$ gemessen, so konnte man dadurch, dass man aus der mit Hülfe der Formel (2) berechneten und bereits erwähnten Tabelle den Werth für ε ermittelte und in Formel (3) das zweite und dritte Glied der Klammer zunächst vernachlässigte, was gestattet ist, weil t beständig sehr klein gegen a , also:

$$\mu = \frac{t}{\operatorname{tg} \varepsilon}$$

setzte, einen Näherungswerth für μ finden. Aus der mit Hülfe der Formel (4) berechneten Tabelle ergab sich dann ein Werth für a . Mit dieser ersten Annäherung erhielt man nun, da jetzt die Formel (3) vollständig benutzt werden konnte, bei nochmaliger Ausführung der obigen Rechnung eine zweite Annäherung für a , welche wieder dazu diente, eine dritte, vierte u. s. w. Annäherung zu gewinnen.

Bei den kleineren Werthen von t ergab bereits die vierte Annäherung von a einen Werth, der bis zu der durch die Genauigkeit der ophthalmometrischen Messung bedingten Anzahl von brauchbaren Decimalstellen völlig richtig war. Bei grösseren Werthen von t hingegen musste die Rechnung weit öfter durchgeführt werden.

Anmerkung 1. Entfernt man das Gefäss ee (Fig. 1) und benutzt statt des Quecksilbers eine das Glas benetzende Flüssigkeit zur Füllung des Gefässes $abcd$, so kann man bei d , indem man die Flüssigkeit erst bis über den Rand treibt und dadurch diesen vollständig benetzt, durch Herabsinkenlassen derselben eine concave Capillarfläche erzeugen, auf welche die früher abgeleiteten Formeln sich mit einigen erforderlichen Abänderungen auch anwenden lassen, um die in ihr wirkende Oberflächenspannung zu bestimmen.

Einige mit Wasser, Aether und Chloroform ausgeführte Versuche lieferten Werthe, welche einigermaßen mit den anderweitig für diese Flüssigkeiten erhaltenen übereinstimm-

ten. Da diese Bestimmungen jedoch ausserhalb des Rahmens der vorliegenden Untersuchung lagen, so konnte zur Auffindung der für bessere Resultate etwa erforderlichen Abänderungen der experimentellen Ausführung keine Zeit verwendet werden.

Versuche mit möglichst absolutem Alkohol ergaben Werthe, die ungefähr in der Mitte zwischen den durch die bisherigen Messungen für Alkohol und Wasser gefundenen lagen. Eine Erklärung für dieses Resultat scheint mir darin zu liegen, dass die minimale Oberflächenschicht, welche bei den Capillarkräften allein zu beachten ist, innerhalb der wenigen Minuten, welche bis zur ersten ophthalmometrischen Messung nothwendigerweise vergingen, durch Verdunsten wohl bereits einen beträchtlichen Theil des Alkohols verloren hatte. Bei den Messungen in Capillarröhren wird durch die Erschwerung der Diffusion zwischen Alkoholdampf und Luft bald die oberflächliche Schicht von gesättigtem Dampfe begrenzt sein, worauf dann die Diffusion in der Flüssigkeit den Concentrationsunterschied ausgleicht und absoluten Alkohol nach oben schafft. Bei meinen Messungen konnte eben die Diffusion in der Flüssigkeit, so lange nicht durch die Verdunstung eine gewisse Vergrösserung des specifischen Gewichtes, also ein gewisser Procentgehalt an Wasser in der Oberfläche eingetreten war, die verdunstete Alkoholmenge nicht ersetzen.

Anmerkung 2. Der Oberflächendruck einer Flüssigkeit, der, wenn wir mit L eine Länge, mit T eine Zeit und mit M eine Masse bezeichnen, die Dimension $ML^{-1}T^{-2}$ hat, da er gleich einer Kraft dividirt durch eine Fläche, ist gleich:

$$N + \frac{H}{2} \left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} \right),$$

wo ρ_1 und ρ_2 die Hauptkrümmungsradien der Fläche an der betreffenden Stelle bezeichnen. Der erste Theil N , der bei unendlich grossen Krümmungsradien d. h. bei einer ebenen Oberfläche allein bestehen bleibt, wird häufig kurzweg als Normaldruck bezeichnet, während sich für den zweiten Theil $(H/2)(1/\rho_1 + 1/\rho_2)$ kein besonderer Name eingebürgert hat.

Zwar legen ihm Herwig¹⁾ und Wüllner²⁾ den Namen „Oberflächenspannung“ bei, was aber ungeeignet ist, da die Grösse $H/2$ bereits diesen Namen trägt, und eine Flächen-
spannung gleich einer Kraft dividirt durch eine Länge ist, also die Dimension MT^{-2} hat, während wir hier doch, wie bereits erwähnt, eine Grösse von der Dimension $ML^{-1}T^{-2}$ haben. Es dürfte vielleicht die Bezeichnung „Spannungsdruck“ angebracht sein.

Die Grösse $H/2$, welche, wie oben schon gesagt, allgemein „Oberflächenspannung“ genannt wird, was auch mit den Dimensionsverhältnissen im Einklang stellt, ist diejenige Constante, deren numerischer Werth meistens, so z. B. in den zahlreichen Quincke'schen Abhandlungen, unter der Bezeichnung α angegeben ist. Ferner ist das Product aus ihr und der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten gleich der potentiellen Energie der in der Berührungsfläche wirkenden Capillarkräfte, was auch hinsichtlich der Dimensionsverhältnisse zutrifft, da die Dimension dieses Productes, nämlich $MT^{-2} \cdot L^2$ gleich ist der Dimension des Ergals einer ponderomotorischen Kraft.

Zur Rechtfertigung unserer obigen gegen Hrn. Wüllner und Herwig gerichteten Bemerkung sei noch erwähnt, dass Maxwell³⁾ und Everett⁴⁾ Definitionen der Oberflächenspannung geben, die mit den obigen nach Grösse und Dimension völlig übereinstimmen.

Ausser der Oberflächenspannung wird häufig eine andere Capillaritätsconstante angegeben, nämlich die mit a^2 bezeichnete und „specifische Cohäsion“ genannte Grösse, über deren Unterscheidung von der Beer'schen Constante gleicher Bezeichnung oben bereits das Erforderliche gesagt ist. Nennen

1) Herwig, Physikalische Begriffe und absolute Maasse. p. 29. Leipzig 1880.

2) Wüllner, Lehrbuch der Experimentalphysik. 1. p. 264. Leipzig 1874. und an sämtlichen folgenden Stellen, wo er der Grösse $(H/2)(1/\rho_1 + 1/\rho_2)$ Erwähnung thut. Nur auf p. 266 sagte er einmal übereinstimmend mit unserer folgenden Darlegung, dass infolge der Oberflächenspannung ein Druck auf die Fläche wirke.

3) Maxwell, Theory of heat. p. 279—294. London 1875.

4) Everett, Units and physical constants. § 46. London 1879.

wir den bei ihr in Betracht kommenden Dichtigkeitsunterschied δ , der die Dimension ML^{-3} hat, so erhalten wir für die Dimension von a^2 :

$$\left(\dim \frac{H}{\delta}\right) = \frac{MT^{-2}}{ML^{-3}} = L^3 T^{-2}.$$

Es sei noch bemerkt, dass in den benutzten Formeln von Poisson a^2 in dem bisher üblichen Maasssystem ausgedrückt ist, worin unter Gewichten Schwerkräfte statt Massen verstanden werden, und welches wir nach dem Vorgang von Herwig¹⁾ in den späteren Angaben als „conventionelles Maasssystem“ bezeichnen wollen.

§ 4. Die galvanischen Elemente, welche zur Herstellung der Polarisation an der Quecksilberkuppe benutzt wurden, und die meines Wissens, obgleich solche Elemente seit vielen Jahren im hiesigen physikalischen Institute verwandt werden und bereits mehrfach in Abhandlungen unter dem Namen „hohe Daniell“ erwähnt sind, noch nirgend beschrieben sind, hatten folgende Construction. Ein 40 cm hohes und 9 cm im Durchmesser haltendes cylindrisches Glasgefäss ist oben mit einem hölzernen Deckel versehen, in dessen Durchbohrung ein 6—8 cm langer Hohlcyylinder von Zink fest eingezwängt ist. Oben in diesen Hohlcyylinder ist ein durchbohrter Korkstopfen eingesetzt, durch den eine Glasröhre hindurchführt, welche fast bis auf den Boden des Gefässes reicht und in ihrem Inneren einen mehrere Millimeter dicken Kupferdraht enthält, der unten zu einer grossen, flachen Spirale aufgewunden ist, die auf Kupfersulfatkrystallen liegt, welche den Boden des Gefässes anfänglich einige Centimeter hoch bedecken. Das Gefäss wird bis 1 cm unterhalb des Deckels mit verdünnter Schwefelsäure von $\frac{1}{3}\%$ Gehalt angefüllt. Ausser der erwähnten grossen Durchbohrung enthält der Deckel noch zwei kleinere Ausschnitte, von denen der eine zur Einführung eines Trichters dient, der mit seiner fein ausgezogenen Spitze einige Centimeter in das angesäuerte Wasser eintaucht. Der andere Ausschnitt wird benutzt, um einen Heber durchzulassen, der mit einem Schen-

1) Herwig, Physikalische Begriffe u. s. w. p. 18.

kel bis zur halben Höhe des Gefässes in die Flüssigkeit eingesenkt ist, und dessen anderer Schenkel mit einer Biegung nach oben in gleicher Höhe mit dem Niveau der Flüssigkeit endet. Die Kupfersulfatkrystalle lösen sich allmählich in der Flüssigkeit, und vermöge der Diffusion steigt die Lösung langsam in die Höhe. Täglich werden nun ungefähr 10 cem eindrittelprocentiger Schwefelsäure durch den Trichter eingegossen, wodurch eine gleiche Menge Flüssigkeit mittelst des Hebers aus der Mitte des Gefässes wieder abfließt. Hierdurch bilden sich nach einiger Zeit zwei scharf abgegrenzte Flüssigkeitsschichten, welche in ihrer Zusammensetzung unverändert bleiben und dadurch nach der Verbindung des Zinkcylinders mit dem oben aus der Glasröhre hervorragenden Theile des Kupferdrahtes einen (mit Ausnahme der ersten Tage nach dem Aufbau des Elementes) mehrere Monate hindurch fast völlig constanten Strom erzeugen.

Vermittelst derartiger Elemente wurde die Polarisation der Quecksilberkuppe nach einer von Hrn. Helmholtz¹⁾ zuerst benutzten Methode in folgender Weise bewirkt. Zwei solche Elemente, welche in der schematischen Fig. 9 durch *A* und *B* angedeutet werden, waren hintereinander geschaltet und die Poldrähte mit den Platinblechen *p*₋ und *p*₊, die mit den in Fig. 1 in gleicher Weise bezeichneten identisch sind und in die Flüssigkeit des Gefässes *ee* (Fig. 1) eintauchen, verbunden. Das eine *A* dieser Elemente hatte einen Widerstand von 1000 S.-E., der durch *ab* dargestellt ist, zur Nebenschliessung. Indem nun der in Fig. 1 sowohl wie in Fig. 9 mit *i* bezeichnete Zuleitungsdraht zur Quecksilberkuppe entweder bei *a* oder bei *b* oder bei einer der neun übrigen zwischen *a* und *b* im Abstände von je 100 Widerstandseinheiten befindlichen Klemmschrauben abgezweigt wurde, liessen sich bei dieser Anordnung elf verschiedene Polarisationszustände herstellen.

Ein in den Draht *i* eingeschaltetes Galvanometer zeigte,

1) H. Helmholtz, Berl. Monatsber. vom 11. März 1880 und Wied. Ann. 11. p. 737. 1880. und Wissensch. Abh. 1. p. 899. 1882.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XVI.

dass ihn bei keiner dieser Arten der Verzweigung, soweit sie innerhalb der weiter unten als zulässig erwähnten Grenzen der Polarisation lagen, ein beachtenswerther dauernder Strom durchfloss. Bei der Intensitätsmessung in den übrigen Zweigen dieses Stromnetzes konnte man daher die Leitung zu der Quecksilberkuppe unterbrechen und erhielt dadurch verhältnissmässig einfache Beziehungen.

Bezeichnen wir mit W den Widerstand von 1000 S.-E. in ab und mit w den Widerstand von 97 S.-E. des Elementes A , dessen electromotorische Kraft E heissen soll, ferner mit J die Intensität in der Leitung zwischen A und b , wenn die in Fig. 9 dargestellten Leitungen mit Ausnahme des Drahtes i alle geschlossen sind, und endlich mit J_0 die Intensität an derselben Stelle, wenn auch noch zwischen B und b die Leitung unterbrochen.

Es sei nun s_1 das Potential in a und s_2 das Potential in b , so bestehen die Relationen:

$$s_1 - s_2 = E - J \cdot w, \quad \text{und:} \quad E = J_0(w + W),$$

woraus folgt:
$$\frac{s_1 - s_2}{E} = 1 - \frac{J}{J_0} \cdot \frac{w}{w + W}.$$

Durch galvanometrische Messung ergab sich:

$$\frac{J}{J_0} = \frac{74,4}{47,3},$$

sodass demnach:

$$\frac{s_1 - s_2}{E} = 1 - \frac{74,4}{47,3} \cdot \frac{97}{1000} = 0,86.$$

Da sich die electromotorische Kraft eines der benutzten Elemente nur unbedeutend von der eines gewöhnlichen Daniell'schen Elementes unterscheidet, so können wir die Potentialdifferenz zwischen a und b gleich 0,86 Dan. annehmen. Setzen wir nun das Potential in a , welches gleich ist demjenigen in der Platinkathode p_- gleich Null, so erhalten wir für das Potential in der Quecksilberkuppe bei den erwähnten elf Arten der Stromverzweigung, die entstehen, wenn wir den Abzweigungspunkt des Drahtes i von a nach b wandern lassen, die Werthe:

$$\begin{array}{cccccc} 0,00, & +0,09, & +0,17, & +0,26, & +0,34, & +0,43, \\ +0,52, & +0,60, & +0,69, & +0,77, & +0,86 \text{ Dan.} \end{array}$$

Um eine noch stärkere Polarisirung der Quecksilberkuppe mit Wasserstoff zu erzielen, als sie durch ihre Ladung auf das Potential 0 zu erzeugen war, schaltete ich in den Draht i , wie Fig. 10 in schematischer Weise zeigt, ein drittes Element C von gleicher Construction ein. Es ist dann ersichtlich, dass bei Benutzung jener elf verschiedenen Abzweigungsstellen i auf ab , bei a anfangend, in der Quecksilberkuppe die folgenden Potentialwerthe entstehen:

- 1,00,	- 0,91,	- 0,83,	- 0,74,	- 0,66,	- 0,57,
- 0,48,	- 0,40,	- 0,31,	- 0,23,	- 0,14,	Dan.

§ 5. Mit der im vorigen Paragraphen beschriebenen Methode liessen sich alle Polarisationszustände innerhalb der für die Versuche überhaupt zulässigen Grenzen herstellen. Letztere waren bedingt einerseits in einer zu starken Wasserstoffentwicklung an der Quecksilberkuppe und andererseits bei der Sauerstoff-, resp. Chlorpolarisation in einer Trübung durch Bildung von Quecksilberoxyd, resp. Quecksilberchlorid, da in beiden Fällen natürlich die Quecksilberkuppe nicht mehr zur Spiegelung benutzt werden konnte, und eine Bestimmung der Oberflächenspannung dadurch unmöglich wurde.

Das Quecksilber war, bevor es zur Füllung des oben beschriebenen Apparates benutzt wurde, frisch destillirt, und die zur Füllung des Gefässes ee (Fig. 1) verwendeten Flüssigkeiten wurden durch Verdünnen käuflicher Säuren oder Lösen und Filtriren käuflicher Salze hergestellt; nur das Mercuronitrat war durch Lösen von Quecksilber in Salpetersäure selbst dargestellt.

In den folgenden Tabellen ist in der ersten Spalte angegeben, wie gross das Potential in der Quecksilberkuppe ist, wenn wir es in der Platinkathode gleich Null annehmen. Der Werth der Oberflächenspannung ist in der zweiten Spalte in conventionellem Maasse und in der dritten Spalte in absolutem Maasse (C.-G.-S.-System) verzeichnet. Die vierte Spalte enthält die specifische Cohäsion, also den Werth der von Poisson mit a^2 bezeichneten Constante in conventionellem Maasse, und die fünfte Spalte end-

lich diese Constante nach absolutem Maasse (C.-G.-S.-System).

Die Tabelle I gibt die Mittelwerthe von sieben Versuchsreihen, welche aber so geringe Abweichungen untereinander zeigten, dass diese ohne Zweifel als von Beobachtungsfehlern herrührend zu erachten waren. Besonders sei noch bemerkt, dass das Maximum der Capillaritätsconstanten in sämmtlichen Versuchsreihen bei dem Potentialwerth $+0,09$ Dan. eintrat, und dass es keinen ersichtlichen Einfluss ausübte, ob man die Beobachtungsreihe mit den grössten oder mit den kleinsten Potentialwerthen in der Quecksilberkuppe begann und dann bis zum andern Ende schrittweise fortsetzte oder endlich, ob man die verschiedenen Potentialwerthe in ganz willkürlicher Reihenfolge herstellte und die Messungen vornahm.

Die übrigen Tabellen enthalten die aus je einer Versuchsreihe berechneten Resultate.

Eine grosse Anzahl von einzelnen Messungen, die gewöhnlich bei einer Temperatur von $+15^{\circ}$ C. gemacht wurden, wiederholte ich, nachdem sich das Beobachtungszimmer beträchtlich abgekühlt hatte, und ein in die Flüssigkeit des Gefässes *ee* (Fig. 1) eingesenktes Thermometer um $15-20^{\circ}$ C. gefallen war. Ein Einfluss dieser Temperaturerniedrigung war nicht bemerklich.

Tabelle I.
Quecksilber in $\frac{1}{10}$ procentiger Schwefelsäure.

Potential in der Quecksilber- kuppe	Oberflächenspannung		Specifische Cohäsion	
	in conv. Maass	in absol. Maass	in conv. Maass	in absol. Maass
0,00 Dan.	45,17 $\frac{\text{mg}}{\text{per mm}}$	443,2 $\frac{\text{g}}{\text{sec}^2}$	7,203 mm^2	70,68 $\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}^2}$
+0,09 "	45,76 "	449,0 "	7,299 "	71,61 "
+0,17 "	45,17 "	443,2 "	7,203 "	70,68 "
+0,26 "	44,81 "	439,6 "	7,146 "	70,12 "
+0,34 "	44,11 "	432,9 "	7,036 "	69,04 "
+0,43 "	43,56 "	427,5 "	6,948 "	68,18 "
+0,52 "	41,39 "	406,1 "	6,601 "	64,77 "
+0,60 "	39,49 "	387,5 "	6,298 "	61,80 "
+0,69 "	35,80 "	351,2 "	5,709 "	56,02 "
+0,77 "	32,46 "	318,5 "	5,177 "	50,80 "
+0,86 "	30,50 "	299,2 "	4,864 "	47,72 "

Tabelle II.

Quecksilber in einprocentiger Schwefelsäure.

Potential in der Quecksilber- kuppe	Oberflächenspannung		Specifische Cohäsion	
	in conv. Maass	in absol. Maass	in conv. Maass	in absol. Maass
0,00 Dan.	47,14 $\frac{\text{mg}}{\text{per mm}}$	452,0 $\frac{\text{g}}{\text{sec}^2}$	7,347 mm^2	72,09 $\frac{\text{cm}^3}{\text{sec}^2}$
+0,09 "	47,25 "	463,7 "	7,596 "	73,95 "
+0,26 "	47,59 "	467,0 "	7,590 "	74,48 "
+0,34 "	46,18 "	453,1 "	7,365 "	72,27 "
+0,43 "	44,21 "	433,8 "	7,050 "	69,18 "
+0,52 "	43,75 "	429,2 "	6,977 "	68,46 "
+0,60 "	40,19 "	394,3 "	6,410 "	62,89 "
+0,69 "	37,62 "	369,1 "	6,000 "	58,87 "
+0,77 "	33,42 "	328,0 "	5,331 "	52,31 "
+0,86 "	32,21 "	316,1 "	5,137 "	50,41 "

Tabelle III.

Quecksilber in fünfprocentiger Schwefelsäure.

Potential in der Quecksilber- kuppe	Oberflächenspannung		Specifische Cohäsion	
	in conv. Maass	in absol. Maass	in conv. Maass	in absol. Maass
0,00 Dan.	47,58 $\frac{\text{mg}}{\text{per mm}}$	466,9 $\frac{\text{g}}{\text{sec}^2}$	7,607 mm^2	74,64 $\frac{\text{cm}^3}{\text{sec}^2}$
+0,09 "	47,58 "	466,9 "	7,607 "	74,64 "
+0,17 "	47,81 "	469,1 "	7,644 "	75,00 "
+0,26 "	45,15 "	443,0 "	7,218 "	70,83 "
+0,43 "	44,77 "	439,3 "	7,157 "	70,23 "
+0,60 "	38,79 "	380,6 "	6,201 "	60,85 "
+0,77 "	31,97 "	313,7 "	5,111 "	50,15 "

Tabelle IV.

Quecksilber in verdünnter Chlorwasserstoffsäure
(5 Proc. Gehalt an käuflicher Säure).

Potential in der Quecksilber- kuppe	Oberflächenspannung		Specifische Cohäsion	
	in conv. Maass	in absol. Maass	in conv. Maass	in absol. Maass
-1,00 Dan.	44,39 $\frac{\text{mg}}{\text{per mm}}$	435,6 $\frac{\text{g}}{\text{sec}^2}$	7,080 mm^2	69,47 $\frac{\text{cm}^3}{\text{sec}^2}$
-0,83 "	46,39 "	455,1 "	7,398 "	72,59 "
-0,66 "	46,49 "	456,2 "	7,415 "	72,76 "
-0,48 "	47,47 "	465,8 "	7,571 "	74,29 "
-0,31 "	48,04 "	471,3 "	7,661 "	75,17 "
-0,14 "	48,27 "	473,6 "	7,699 "	75,54 "
0,00 "	47,47 "	465,8 "	7,571 "	74,29 "
+0,17 "	46,71 "	458,3 "	7,449 "	73,10 "
+0,34 "	46,28 "	454,1 "	7,382 "	72,43 "
+0,52 "	42,78 "	419,7 "	6,822 "	66,94 "

Tabelle V.
Quecksilber in einprocentiger Salpetersäure.

Potential in der Quecksilber- kuppe	Oberflächenspannung		Specifische Cohäsion	
	in conv. Maass	in absol. Maass	in conv. Maass	in absol. Maass
+0,09 Dan.	42,35 $\frac{\text{mg}}{\text{per mm}}$	415,6 $\frac{\text{g}}{\text{sec}^2}$	6,755 mm^2	66,28 $\frac{\text{cm}^3}{\text{sec}^2}$
+0,26 "	42,52 "	417,2 "	6,781 "	66,54 "
+0,43 "	41,23 "	404,6 "	6,576 "	64,53 "
+0,60 "	38,75 "	380,3 "	6,181 "	60,65 "
+0,69 "	37,50 "	368,0 "	5,981 "	58,69 "
+0,77 "	36,91 "	362,2 "	5,887 "	57,77 "
+0,86 "	32,93 "	323,2 "	5,253 "	51,54 "

Tabelle VI.
Quecksilber in fünfprocentiger Salpetersäure.

Potential in der Quecksilber- kuppe	Oberflächenspannung		Specifische Cohäsion	
	in conv. Maass	in absol. Maass	in conv. Maass	in absol. Maass
0,00 Dan.	33,03 $\frac{\text{mg}}{\text{per mm}}$	324,1 $\frac{\text{g}}{\text{sec}^2}$	5,281 mm^2	51,82 $\frac{\text{cm}^3}{\text{sec}^2}$
+0,09 "	33,08 "	324,6 "	5,288 "	51,89 "
+0,17 "	33,08 "	324,6 "	5,288 "	51,89 "
+0,26 "	33,57 "	329,4 "	5,368 "	52,67 "
+0,43 "	34,23 "	335,9 "	5,473 "	53,70 "
+0,60 "	34,83 "	341,8 "	5,568 "	54,63 "
+0,69 "	34,73 "	340,8 "	5,552 "	54,48 "
+0,77 "	34,68 "	340,3 "	5,544 "	54,40 "

Tabelle VII.
Quecksilber in concentrirter Lösung von Magnesiumsulfat.

Potential in der Quecksilber- kuppe	Oberflächenspannung		Specifische Cohäsion	
	in conv. Maass	in absol. Maass	in conv. Maass	in absol. Maass
-1,00 Dan.	29,57 $\frac{\text{mg}}{\text{per mm}}$	290,2 $\frac{\text{g}}{\text{sec}^2}$	4,812 mm^2	47,21 $\frac{\text{cm}^3}{\text{sec}^2}$
-0,91 "	31,48 "	308,9 "	5,124 "	50,27 "
-0,83 "	32,85 "	322,3 "	5,345 "	52,45 "
-0,74 "	34,93 "	342,8 "	5,684 "	55,77 "
-0,66 "	37,54 "	368,4 "	6,109 "	59,94 "
-0,57 "	39,60 "	388,6 "	6,444 "	63,24 "
-0,48 "	41,27 "	405,0 "	6,716 "	65,90 "
-0,40 "	43,89 "	430,7 "	7,142 "	70,08 "
-0,31 "	45,88 "	450,2 "	7,466 "	73,26 "
-0,23 "	46,97 "	460,9 "	7,643 "	75,00 "
-0,14 "	48,24 "	473,4 "	7,850 "	77,02 "

(Fortsetzung von Tabelle VII.)

Potential in der Quecksilber- kuppe	Oberflächenspannung		Specifische Cohäsion	
	in conv. Maass	in absol. Maass	in conv. Maass	in absol. Maass
0,00 Dan.	51,63 $\frac{\text{mg}}{\text{per mm}}$	506,6 $\frac{\text{g}}{\text{sec}^2}$	8,402 mm ²	82,44 $\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}^2}$
+0,09 "	55,41 "	543,7 "	9,018 "	88,48 "
+0,17 "	54,23 "	532,1 "	8,825 "	86,60 "
+0,26 "	52,66 "	516,7 "	8,569 "	84,08 "
+0,34 "	52,06 "	510,8 "	8,472 "	83,13 "
+0,43 "	51,21 "	502,5 "	8,333 "	81,77 "
+0,52 "	49,47 "	485,4 "	8,050 "	78,99 "
+0,60 "	48,24 "	473,4 "	7,850 "	77,02 "
+0,69 "	43,70 "	429,0 "	7,111 "	69,77 "
+0,77 "	40,18 "	394,3 "	6,539 "	64,16 "
+0,86 "	38,83 "	381,0 "	6,320 "	62,01 "

Tabelle VIII.

Quecksilber in concentrirter Lösung von Natriumsulfat.

Potential in der Quecksilber- kuppe	Oberflächenspannung		Specifische Cohäsion	
	in conv. Maass	in absol. Maass	in conv. Maass	in absol. Maass
-1,00 Dan.	32,97 $\frac{\text{mg}}{\text{per mm}}$	323,5 $\frac{\text{g}}{\text{sec}^2}$	5,331 mm ²	52,31 $\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}^2}$
-0,91 "	35,85 "	351,8 "	5,797 "	56,88 "
-0,83 "	38,17 "	374,5 "	6,171 "	60,55 "
-0,74 "	39,02 "	382,9 "	6,309 "	61,90 "
-0,66 "	42,02 "	412,3 "	6,795 "	66,67 "
-0,57 "	44,17 "	433,4 "	7,142 "	70,08 "
-0,48 "	45,14 "	442,9 "	7,299 "	71,62 "
-0,40 "	45,76 "	449,0 "	7,398 "	72,59 "
-0,31 "	46,28 "	454,1 "	7,483 "	73,43 "
-0,23 "	46,50 "	456,3 "	7,518 "	73,77 "
-0,14 "	46,50 "	456,3 "	7,518 "	73,77 "
0,00 "	46,83 "	459,5 "	7,571 "	74,29 "
+0,09 "	47,38 "	464,9 "	7,661 "	75,17 "
+0,17 "	47,62 "	467,3 "	7,699 "	75,54 "
+0,26 "	47,50 "	466,1 "	7,680 "	75,36 "
+0,34 "	46,61 "	457,4 "	7,536 "	73,94 "
+0,43 "	44,54 "	437,0 "	7,202 "	70,67 "
+0,52 "	42,37 "	415,8 "	6,850 "	67,21 "
+0,60 "	39,16 "	384,3 "	6,331 "	62,12 "
+0,69 "	37,72 "	370,1 "	6,099 "	59,84 "
+0,77 "	36,58 "	358,9 "	5,915 "	58,04 "
+0,86 "	30,34 "	297,7 "	4,905 "	48,13 "

Tabelle IX.

Quecksilber in concentrirter Lösung von Natriumchlorid.

Potential in der Quecksilber- kuppe	Oberflächenspannung		Specifische Cohäsion	
	in conv. Maass	in absol. Maass	in conv. Maass	in absol. Maass
-0,57 Dan.	34,69 $\frac{\text{mg}}{\text{per mm}}$	340,4 $\frac{\text{g}}{\text{sec}^2}$	5,641 mm ²	55,35 $\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}^2}$
-0,48 "	36,90 "	362,1 "	6,000 "	58,88 "
-0,40 "	39,42 "	386,8 "	6,410 "	62,89 "
-0,31 "	40,21 "	394,6 "	6,539 "	64,16 "
-0,23 "	44,02 "	432,0 "	7,157 "	70,23 "
-0,14 "	46,35 "	454,8 "	7,536 "	73,95 "
0,00 "	50,56 "	496,1 "	8,221 "	80,67 "
+0,09 "	50,70 "	497,5 "	8,243 "	80,88 "
+0,17 "	52,10 "	511,2 "	8,472 "	83,13 "
+0,26 "	52,10 "	511,2 "	8,472 "	83,13 "
+0,34 "	51,11 "	501,5 "	8,310 "	81,54 "
+0,43 "	51,11 "	501,5 "	8,310 "	81,54 "
+0,52 "	50,43 "	494,8 "	8,200 "	80,46 "
+0,60 "	49,77 "	488,4 "	8,093 "	79,41 "
+0,69 "	48,04 "	471,4 "	7,812 "	76,65 "
+0,77 "	45,81 "	449,5 "	7,449 "	73,10 "
+0,86 "	43,27 "	424,6 "	7,036 "	69,04 "

Tabelle X.

Quecksilber in concentrirter Lösung von Zinksulfat.

Potential in der Quecksilber- kuppe	Oberflächenspannung		Specifische Cohäsion	
	in conv. Maass	in absol. Maass	in conv. Maass	in absol. Maass
-1,00 Dan.	48,36 $\frac{\text{mg}}{\text{per mm}}$	474,7 $\frac{\text{g}}{\text{sec}^2}$	8,030 mm ²	78,79 $\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}^2}$
-0,83 "	48,36 "	474,7 "	8,030 "	78,79 "
-0,48 "	48,36 "	474,7 "	8,030 "	78,79 "
-0,31 "	48,36 "	474,7 "	8,030 "	78,79 "
-0,14 "	48,36 "	474,7 "	8,030 "	78,79 "
0,00 "	48,61 "	477,2 "	8,072 "	79,20 "
+0,17 "	48,99 "	480,9 "	8,135 "	79,82 "
+0,34 "	50,32 "	494,0 "	8,356 "	81,99 "
+0,52 "	48,61 "	477,2 "	8,072 "	79,20 "
+0,69 "	48,36 "	474,7 "	8,030 "	78,79 "
+0,86 "	45,28 "	444,5 "	7,518 "	73,77 "

Bei dem letzten der in Tabelle XI (p. 25) angeführten Polarisationszustände ist wahrscheinlich eine Aenderung in der Zusammensetzung der electrolytischen Flüssigkeit dadurch eingetreten, dass etwas Quecksilber in die Lösung übergegangen ist, da eine zweite Versuchsreihe die beträchtlich abweichenden Werthe der Tabelle XII lieferte.

Tabelle XI.

Quecksilber in frisch bereiteter Natronlauge vom spec. Gewicht 1,05.

Potential in der Quecksilber- kuppe	Oberflächenspannung		Specifische Cohäsion	
	in conv. Maass	in absol. Maass	in conv. Maass	in absol. Maass
-1,00 Dan.	24,86 ^{mg} per mm	243,9 ^g sec ²	3,981 mm ²	39,06 ^{cm²} sec ²
-0,91 "	26,26 "	257,7 "	4,204 "	41,26 "
-0,83 "	27,99 "	274,7 "	4,483 "	43,99 "
-0,74 "	30,78 "	302,0 "	4,929 "	48,36 "
-0,66 "	33,70 "	330,7 "	5,397 "	52,96 "
-0,57 "	35,12 "	344,6 "	5,623 "	55,18 "
-0,48 "	37,72 "	370,1 "	6,040 "	59,26 "
-0,40 "	40,98 "	402,1 "	6,563 "	64,39 "
-0,31 "	42,35 "	415,6 "	6,781 "	66,54 "
-0,23 "	44,50 "	436,7 "	7,126 "	69,92 "
-0,14 "	47,28 "	463,9 "	7,571 "	74,29 "
0,00 "	51,49 "	505,2 "	8,243 "	80,88 "
+0,09 "	50,41 "	494,7 "	8,072 "	79,20 "
+0,17 "	50,41 "	494,7 "	8,072 "	79,20 "
+0,26 "	50,41 "	494,7 "	8,072 "	79,20 "
+0,34 "	50,02 "	490,8 "	8,010 "	78,60 "
+0,43 "	49,02 "	481,0 "	7,850 "	77,02 "
+0,52 "	47,96 "	470,6 "	7,680 "	75,36 "
+0,60 "	47,28 "	463,9 "	7,571 "	74,29 "
+0,69 "	46,23 "	453,6 "	7,403 "	72,64 "
+0,77 "	41,94 "	411,5 "	6,716 "	65,90 "

Tabelle XII.

Potential in der Quecksilber- kuppe	Oberflächenspannung		Specifische Cohäsion	
	in conv. Maass	in absol. Maass	in conv. Maass	in absol. Maass
-1,00 Dan.	28,18 ^{mg} per mm	276,5 ^g sec ²	4,513 mm ²	44,29 ^{cm²} sec ²
-0,91 "	29,12 "	285,7 "	4,664 "	45,76 "
-0,83 "	29,98 "	294,2 "	4,801 "	47,10 "
-0,74 "	32,33 "	317,2 "	5,177 "	50,80 "
-0,66 "	33,94 "	333,0 "	5,435 "	53,33 "
-0,57 "	34,04 "	334,0 "	5,450 "	53,48 "
-0,48 "	36,03 "	353,5 "	5,770 "	56,62 "
-0,40 "	38,09 "	373,8 "	6,099 "	59,84 "
-0,31 "	40,03 "	392,8 "	6,410 "	62,89 "
-0,23 "	41,69 "	409,1 "	6,676 "	65,51 "
-0,14 "	43,48 "	426,7 "	6,963 "	68,32 "
0,00 "	44,21 "	433,8 "	7,080 "	69,47 "
+0,09 "	45,79 "	449,3 "	7,332 "	71,93 "
+0,17 "	47,39 "	465,0 "	7,589 "	74,47 "
+0,26 "	47,73 "	468,4 "	7,648 "	75,00 "
+0,43 "	45,79 "	449,3 "	7,332 "	71,93 "
+0,77 "	45,38 "	445,3 "	7,267 "	71,31 "
+0,86 "	44,99 "	441,5 "	7,204 "	70,69 "

Um nun zu erfahren, ob wirklich ein geringerer Gehalt der electrolytischen Flüssigkeit an Quecksilber solche Aenderungen hervorbringen könnte, liess ich den letzten der hier angegebenen Polarisationszustände 24 Stunden bestehen, wodurch sich eine braune blättrige Masse (HgO ?) in grosser Menge auf der Kuppe bildete. Nachdem ich sie entfernt, und, um eine frische Capillarfläche zu bilden, den oberen Theil des Quecksilbers weggeschleudert hatte, ergab eine in gleicher Weise wie die früheren ausgeführte Versuchsreihe Werthe für die Capillarconstanten, welche in gänzlich regelloser Folge bald zu-, bald abnahmen. Die äussersten Grenzen dieser Werthe waren:

	Oberflächenspannung		Specifische Cohäsion	
	in conv. Maass	in absol. Maass	in conv. Maass	in absol. Maass
Minimum	35,03 $\frac{\text{mg}}{\text{per mm}}$	343,7 $\frac{\text{g}}{\text{sec}^2}$	5,609 mm^2	55,03 $\frac{\text{cm}^3}{\text{sec}^2}$
Maximum	42,52 „	417,2 „	6,809 „	66,81 „

§ 6. Sehen wir ab von der letzten Versuchsreihe in Natronlauge und einer, welche ich ausser den bereits erwähnten in einer sauren Lösung von Mercuronitrat machte, und die für alle Potentialwerthe in der Quecksilberkuppe gleiche Werthe der Capillarconstanten, nämlich:

Oberflächenspannung	in conv. Maasse	29,36 mg per mm
	in absol. Maasse	288,0 g/sec^2
Specifische Cohäsion	in conv. Maasse	4,682 mm^2
	in absol. Maasse	45,94 cm^3/sec^2

lieferte, so zeigen alle Versuchsreihen die übereinstimmende Erscheinung, dass in einem mittleren bei den verschiedenen Flüssigkeiten verschiedenen Polarisationszustände die Oberflächenspannung ein Maximum erreicht und von hier aus sowohl nach der Seite der positiveren wie negativeren Ladungen der Quecksilberkuppe hin mit der Entfernung von jenem mittleren Polarisationszustande kleiner werdende Werthe annimmt. Dass eine solche Abnahme der Capillarspannung durch starke negative Ladung des Quecksilbers hervorgebracht werden kann, zeigen schon einige Versuche von

Hrn. Quincke, in denen aber electromotorische Kräfte von vier bis zehn Grove angewendet waren, während bei meinen Versuchen nur electromotorische Kräfte von bedeutend geringerer Grösse benutzt wurden.

Bei der Versuchsreihe, die in einer concentrirten Lösung von Zinksulfat angestellt wurde, ergab sich, wie aus Tabelle X hervorgeht, dass die Oberflächenspannung vom Potentialwerth $-0,14$ Dan. bis zum Potentialwerth $-1,00$ Dan. einen constanten Werth behält. Nun besteht aber bei dem ersten dieser Polarisationszustände zwischen der Platinanode und der Quecksilberkuppe eine Differenz von 2 Dan., und nach den Versuchen des Hrn. Exner¹⁾ ist die zur Zersetzung von Zinksulfat zwischen Platinelectroden erforderliche electromotorische Kraft gleich 2,14 Dan. Eine vollständige Uebereinstimmung mit den Angaben des Hrn. Exner würde also erfordern, dass erst von dem Potentialwerthe $-0,28$ Dan. an die Oberflächenspannung constant geblieben wäre, wenn wir diese Erscheinung als eine Folge der Zersetzung des Zinksulfats ansehen. Da es immerhin möglich ist, dass die dem Potentialwerthe $-0,14$ Dan. entsprechenden Capillarconstanten sich um einen geringen, der Messung entgangenen Betrag von den dem Potentialwerthe $-0,31$ Dan. entsprechenden unterscheidet, so dürfte es im hohem Grade wahrscheinlich sein, dass das Constantwerden der Oberflächenspannung von der Anwesenheit electrolytisch ausgeschiedenen Zinkes verursacht war.

Um nun in Erfahrung zu bringen, wie gross die zur Zersetzung von Magnesium- und Natriumverbindungen erforderlichen electromotorischen Kräfte seien, ersetzte ich in einem Daniell'schen Elemente von der oben beschriebenen Form das Zink einmal durch Magnesium und ein anderesmal durch Natriumamalgam und bestimmte dann die electromotorischen Kräfte dieser Elemente. Ich fand dieselben gleich 1,53 Dan., resp. 3,77 Dan. Die electromotorische Kraft, welche zur Zersetzung von Magnesium-, resp. Natriumverbindungen erforderlich ist, ergibt sich demnach zu $2,14 + 0,53 = 2,67$ Dan., resp. $2,14 + 2,77 = 4,91$ Dan.

1) F. Exner, Wied. Ann. 6. p. 353. 1879.

Bei der Lösung von Magnesiumsulfat wäre es daher zu erwarten gewesen, dass von dem Potentialwerth $-2,67 + 1,86 = -0,81$ Dan. an Magnesium electrolytisch ausgeschieden worden wäre, und die Oberflächenspannung einen constanten Werth angenommen hätte. Letzteres ist nun, wie Tabelle VII zeigt, nicht der Fall, und eine Zersetzung des Magnesiumsulfats dürfte daher zweifelhaft sein.

Anstatt der Quecksilberkuppe, wie sie sich in dem Apparate bildete, brachte ich einmal bei derselben Methode der Stromverzweigungen einen kleinen auf einer Glasschale liegenden Quecksilbertropfen auf das Potential $-1,00$ Dan. und liess ihn 24 Stunden in diesem Zustande. Wäre eine Zersetzung des Magnesiumsulfats eingetreten, so hätte dieser Tropfen nachher, durch einen Draht mit einem anderen Tropfen frisch destillirten Quecksilbers leitend verbunden, während beide in dieselbe Flüssigkeit eingetaucht waren, in jenem Drahte einen galvanischen Strom erzeugen müssen, was aber selbst mit Hülfe eines sehr empfindlichen Galvanometers nicht nachzuweisen war.

Zu einer Zersetzung der Natriumverbindungen wäre eine Fortführung der Versuchsreihe bis zu einem Potentialwerthe von $-4,91 + 1,86 = -3,05$ Dan. erforderlich gewesen, was aber ausserhalb der durch die Beobachtungsmethode gegebenen Grenzen lag. Wir sind daher hier ebenso wie bei den übrigen Versuchsreihen (mit Ausnahme der in den Lösungen von Mercuronitrat und Zinksulfat, sowie vielleicht, wenn auch unwahrscheinlich, von Magnesiumsulfat) sicher, dass keine Zersetzung an der Quecksilberkuppe stattgefunden hat, und wir dem infolge der Polarisirung an der Kuppe bestehenden Gleichgewichte zwischen molecularen und electrischen Kräften nahe waren.

Ueber die hierbei vorhandenen Zustände äussert sich Hr. Helmholtz¹⁾ in einem Berichte, den er über die Resultate der vorliegenden Untersuchung der hiesigen Kgl. Akademie der Wissenschaften vorlegte, wie folgt:

„Dem Potentialunterschiede, der dann noch zwischen

1) H. Helmholtz, Berl. Monatsber. vom 3. Nov. 1881. p. 945 und Wissensch. Abh. 1. p. 925. 1882.

mindestens einer der Electroden und der Flüssigkeit, meistens aber wohl zwischen beiden Electroden und der letzteren bestehen muss, wird an den Grenzflächen selbst eine electricische Doppelschicht entsprechen, wie eine solche sich nach den allgemeinen Sätzen der Electricitätsvertheilung ausbilden muss an jeder Fläche, an der ein Sprung im Werthe des Potentials stattfindet. Ich habe schon früher¹⁾ nachgewiesen, dass die Grösse der Potentialdifferenz P durch das Moment der Doppelschicht m gegeben ist, indem:

$$P = 4\pi m.$$

Unter Moment der Doppelschicht verstehe ich die Dichtigkeit der positiven Flächenbelegung multiplicirt mit dem Abstände von der negativen Flächenbelegung. Jede elementare Electricitätsmenge in einer solchen Doppelschicht wird abgestossen von den benachbarten gleichnamigen Mengen derselben Schicht, angezogen durch die entgegengesetzten der anderen Schicht. Da aber die Theile der eigenen Schicht näher sind als die gleich grossen der entgegengesetzten und näher den tangentialen Richtungen in der Fläche liegen, so wird die Abstossung in Richtung der Fläche die Anziehung überwiegen, und in jeder mit einer Doppelschicht belegten Fläche muss die electrostatische Kraft eine Dehnung der Fläche hervorzubringen streben. Wenn also die electricisirte Fläche eine capillare Contractionskraft von gewisser Grösse hat, so wird die mit einer Doppelschicht beladene Fläche eine Verminderung der capillaren Spannung zeigen müssen. Es wäre also unter diesen Umständen zu erwarten, dass die capillare Spannung der Fläche im unbeladenen Zustande ein Maximum sein müsste.“

Mannigfache Versuche von Herwig²⁾, der Quecksilbermengen, die als Tropfen auf Glasplatten lagen oder sich in engen Röhren befanden, mit dem Conductor einer Electricisirmaschine verband, zeigten, dass mit der Electricisirung jedesmal eine Verminderung der Oberflächenspannung auftrat. Es fand hier also auch eine Abstossung der gleichartig ge-

1) Helmholtz, Pogg. Ann. 89. p. 225—228. 1853. und Wissensch. Abh. 1. p. 488—491. 1882.

2) H. Herwig, Pogg. Ann. 159. p. 489. 1876.—Wied. Ann. 1. p. 73. 1873.

ladenen Theilchen in der Oberfläche statt, durch welche die Oberflächenspannung vermindert wurde.

In unmittelbarem Anschluss an das oben Citirte fährt dann Hr. Helmholtz in folgender Weise fort:

„Nun haben wir es bei den polarisirten Electrodenflächen allerdings mit einer viel complicirteren Anordnung zu thun, da die Electricität, welche im Electrolyten sich anhäuft, nach Faraday's Gesetz jedenfalls ponderable Ionen des Electrolyten mit herangeführt hat. Aber die eben angestellte Betrachtung lässt sich auch noch erheblich verallgemeinern auf einem Wege, der schon von Hrn. Lippmann eingeschlagen ist, wobei nur die Voraussetzung festgehalten zu werden braucht, dass die Kräfte, unter deren Einfluss die Grenzschichten sich bilden, conservative Kräfte seien, und die dabei eintretenden Aenderungen daher vollkommen reversibel. Das thatsächliche Vorhandensein der Reversibilität dieser Processe ist durch die Versuche von Hrn. Lippmann gleichzeitig grossentheils bestätigt worden. Für unseren Zweck lässt sich die bezeichnete Verallgemeinerung am einfachsten in folgender Form ausführen. Es sei ω die Flächenausdehnung der Berührungsfläche und ϵ das Quantum Electricität, was im Metall längs der Flächeneinheit angehäuft ist. Im Electrolyten wird der Menge $+\epsilon$ die Menge $-\epsilon$ gegenüber liegen müssen, und durch deren Heranfliessen werden äquivalente Quanta des Anion herangeführt und angehäuft sein. Unsere Annahme besteht also wesentlich darin, dass die Menge und Anordnung dieser ponderablen Molecüle, sowie die der entsprechenden electrischen Schichten im Metall nur abhängen von der auf jeder Flächeneinheit angesammelten Electricitätsmenge ϵ . Ist diese Annahme zulässig, so ist der physikalische Zustand der Fläche vollständig definirt,* wenn die Grössen ω und ϵ für sie gegeben sind.“

„Um diesen Zustand der Fläche herzustellen oder zu verändern, wird eine gewisse Arbeit W aufgewendet werden müssen. Erstens wird die Fläche gegen den Einfluss ihrer capillaren Spannung gedehnt werden müssen. Nennen wir T die Kraft, mit welcher die Spannung der Fläche auf jede Längeneinheit ihrer Begrenzung wirkt, so ist bekanntlich

$T.d\omega$ die Arbeit, welche bei der Dehnung der Fläche ω auf $\omega + d\omega$ gegen die Capillarspannung zu leisten ist. Zweitens ist Arbeit nöthig, um neue Quanta Electricität der Doppelschicht zuzuführen. Soll in einen Leiter, dessen Potential (electrostatistisch gemessen) p , und dessen galvanische Constante k ist, ein neues Quantum Electricität dE eingeführt werden, so ist dazu die Arbeit $(p - k)dE$ nöthig. In unserem Falle ist im Metall $\varepsilon\omega = E$ und $-\varepsilon.\omega$ im Electrolyten. Die gesammte Arbeit dW für gleichzeitige Zunahme von ω um $d\omega$ und von E um dE ergibt sich also:

$$dW = T.d\omega + (p_m - p_f - k_m + k_f)d(\omega.\varepsilon), \quad \text{oder:} \\ = [T + \varepsilon(p_m - p_f - k_m + k_f)]d\omega + \omega[p_m - p_f - k_m + k_f]d\varepsilon.$$

Da unter der Voraussetzung conservativer Kräfte W eine Function nur von ω und ε sein muss, so folgt, dass:

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon} [T + \varepsilon(p_m - p_f - k_m + k_f)] = \frac{\partial}{\partial \omega} [\omega(p_m - p_f - k_m + k_f)],$$

oder, wenn wir:

$$p_m - p_f = P,$$

setzen und berücksichtigen, dass P nicht von ω und k_m , und k_f weder von ε noch von ω abhängig sind:

$$\frac{\partial T}{\partial \varepsilon} + \varepsilon \frac{\partial P}{\partial \varepsilon} = 0.$$

Da T und P nur Functionen von ε sind, nicht von ω , so können wir auch schreiben:

$$\frac{\partial T}{\partial P} = -\varepsilon.^1)$$

Letztere Gleichung sagt aus, dass für einen Grenzwert von T die Dichtigkeit $\varepsilon = 0$ sein müsse. Ausserdem zeigt diese Gleichung, dass der absolute Werth der angesammelten Electricität ε durch Messungen von T und P in absolutem Maasse gefunden werden kann.“

„Die Voraussetzung, dass es conservative Kräfte sind, die das Gleichgewicht an einer polarisirten Fläche bestim-

1) Hr. Lippmann hat (Ann. de chim. et de phys. (5) 5. p. 520. Gleichung (δ)) die durch Differentiation dieser Gleichung nach P entstehende Gleichung:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial P^2} = -\frac{\partial \varepsilon}{\partial P},$$

gefunden und aufgestellt.

men, führt also nothwendig zu der Voraussetzung, dass in diesem Zustand der maximalen Spannung der Oberfläche die letztere frei von jeder electricischen Doppelschicht sei, und dass eben dann auch kein Potentialunterschied zwischen dem Quecksilber und der Flüssigkeit besteht. Diese Folgerung kann durch weitere Versuche geprüft werden, da man jede Ladung einer Quecksilberfläche durch schnelle Vergrößerung derselben, wie sie beim Abtropfen vorkommt, muss beseitigen können.“

„Faraday's electrolytisches Gesetz, dessen strenge Giltigkeit alle späteren Versuche nur bestätigt haben, zeigt, dass, wo keine Electrolyse möglich ist, auch keine Electricität vom Metall zum Electrolyten oder umgekehrt übergehen kann. Einen scheinbaren Widerspruch dagegen könnte man in den bekannten älteren Versuchen über galvanische Ströme, die durch ungleichzeitiges Eintauchen zweier gleichartiger Electroden in die gleiche Flüssigkeit erregt werden, zu finden glauben. Diese zeigen allerdings, dass sogar ohne vorausgegangene Stromwirkung an den zuerst eingetauchten Platten in den ersten Secunden oder Minuten nach dem Eintauchen Veränderungen vor sich zu gehen pflegen, welche den Potentialunterschied zwischen dem Metall und der Flüssigkeit verändern.“

„Das Quecksilber, als Electrode angewendet, hat bei den hierher gehörigen Versuchen einen wichtigen Vortheil vor den festen Metallen. Seine Berührungsfläche mit der Flüssigkeit ist dehnbar und kann beliebig verkleinert oder vergrößert werden, und wenn man die oberflächlichen Theile des Quecksilbers sich in einer Reihe von Tropfen sammeln und abfallen lässt, so können sich fortdauernd aus dem Innern des reinen Metalls neue Theile der Oberfläche entwickeln, die vorher weder mit der Luft noch mit der Flüssigkeit in Berührung waren. In der That hat auch schon Hr. Quincke¹⁾, wie mir scheint mit Recht, auf die Analogie der durch schnell tropfendes Quecksilber erregten Ströme mit denen aufmerksam gemacht, welche bei festen Metallen durch ungleichzeitiges Eintauchen erregt werden.“

1) Quincke, Pogg. Ann. 153. p. 161. 1874.

„Der Sinn dieser von selbst eintretenden Veränderung an der neugebildeten Quecksilberoberfläche ergibt sich aus Hrn. Lippmann's²⁾ und Hrn. Quincke's Beobachtungen. Nach des letzteren sehr mannigfachen Versuchen geht der positive Strom, der durch abtropfendes und sich im unteren Theile des Electrolyten wieder sammelndes Quecksilber erzeugt wird, in den bisher untersuchten Electrolyten immer in Richtung des tropfenden Quecksilbers, d. h. die sich unten sammelnde Quecksilbermasse, an deren Oberfläche die Schichten, die die Aenderung hervorgebracht haben, sich concentriren, hat positiveres Potential als die obere durch Abtropfen immer wieder erneute Fläche.“

„Eine solche Potentialdifferenz fordert eine electricische Doppelschicht, deren positive Hälfte im Innern des unteren Quecksilbers, die negative dagegen, am Anion der Flüssigkeit haftende in der Flüssigkeit liegt. Dadurch ist der Sinn der electricischen Ladung gegeben, welche sich mit mässiger Geschwindigkeit an der Oberfläche des Quecksilbers bildet. Dass diese Geschwindigkeit eine mässige ist, folgt aus dem Umstande, dass langsamer Tropfenstrom schwache Potentialunterschiede hervorbringt, dass diese aber, wie Hr. Quincke gezeigt hat, bei wachsender Geschwindigkeit des Tropfenstroms sich bald einem Maximum nähern, welches durch weitere Steigerung der Geschwindigkeit nicht mehr überschritten wird. Dies letztere wird eintreten, sobald die neuen Theile der oberen Quecksilberfläche so schnell in die Tropfen übergehen, dass sie sich nicht mehr merklich laden können, ehe sie abreißen, und daher die obere Fläche in vollständig unverändertem Zustande bleibt.“

„Nach Faraday's Gesetz würde der hierbei vor sich gehende Eintritt positiver Electricität in das Metall nur mittelst einer Electrolyse stattfinden können, die einen Stoff beträfe, welcher noch geringere Anziehung zur positiven Electricität hat als das Quecksilber. Zunächst wäre hier an den atmosphärischen Sauerstoff zu denken, dem man, wenn er electricisch neutral in der Flüssigkeit aufgelöst ist,

1) Lippmann, Pogg. Ann. 149. p. 556—558. 1873.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XVI.

ausreichende Verwandtschaft zur negativen Electricität zuschreiben könnte, um diese dem Quecksilber zu entziehen und dafür positive an das Metall abzugeben. Die Langsamkeit der Ladung würde sich dadurch erklären, dass dieser gelöste Sauerstoff in geringen Mengen vorhanden ist und nur langsam durch Diffusion erneuert werden kann. Zur Prüfung dieser Hypothese würden noch Versuche anzustellen sein, um festzustellen, ob verminderter Sauerstoffgehalt der Flüssigkeit die Strömungen bei gleicher Tropfenzahl für die Secunde schwächer macht. Hr. Quincke's¹⁾ Versuche zeigen, dass die Wirkung nicht aufhört, auch wenn man den Sauerstoffgehalt der Flüssigkeit soweit beseitigt, als dies durch Auskochen geschehen kann. Bei den enorm grossen Mengen galvanischer Electricität, welche jedes Milligramm Sauerstoff liefern kann, und der Kleinheit der unteren Quecksilberfläche, welche zu polarisiren ist, wird man kaum darauf rechnen können, durch irgend eine chemische Methode die Flüssigkeit genügend von Sauerstoff zu reinigen, um jede electrolytische Wirkung des letzteren definitiv aufzuheben, wenn auch Verlangsamung ähnlicher Vorgänge z. B. an Platinflächen durch möglichste Beseitigung des gelösten Sauerstoffs sich sehr wohl erreichen lässt.“

„Wäre einer der in grösseren Mengen vorhandenen Bestandtheile der Flüssigkeit an der Electrolyse Schuld, so würde wohl dieser ganze Process der Ladung zweier sich berührender Flächen in unwahrnehmbar kurzen Zeitperioden zu Stande kommen können.“

„Ich möchte aber die hier hingestellte Hypothese ausdrücklich als solche anerkannt wissen. Für das Folgende genügt uns zunächst die Thatsache, dass unter den bisher eingehaltenen Bedingungen der Versuche, Quecksilber in Berührung mit electrolytischer Flüssigkeit sich nur langsam positiv gegen die Flüssigkeit ladet.“

„Die Langsamkeit dieser Ladung bei beschränkter Diffusion hat sich übrigens viel auffallender in Hr. Lippmann's Versuchen mit dem Capillarelektrometer gezeigt, in-

1) Quincke, Pogg. Ann. 153. p. 170. 1874.

sofern der feine Quecksilberfaden desselben aus jedem Grade der Ablenkung, wenn er so gut isolirt, als der Apparat es gestattet, sich selbst überlassen bleibt, allmählich sich immer wieder einer bestimmten Gleichgewichtslage nähert, die verschieden ist von der, welche frisch abgetropfted Quecksilber annimmt. In der feinen Capillarröhre des Lippmann'schen Instrumentes geschieht die Diffusion nur ausserordentlich viel langsamer als in den eben besprochenen Tropfapparaten und braucht Stunden¹⁾, während die unmittelbare electrolytische Ausgleichung mit der Säure, falls eine solche möglich wäre, im Querschnitt der Röhre ohne Verzögerung von Statten gehen könnte.“

„Daraus schliesse ich, dass, wenn eine schnell abtropfende und übrigens isolirte Quecksilbermasse durch die tropfende Spitze mit einem Electrolyten in Berührung ist, das Quecksilber und der Electrolyt kein verschiedenes Potential haben können. Denn hätten sie es — wäre z. B. das Quecksilber positiv — so würde jeder fallende Tropfen eine Doppelschicht an seiner Oberfläche bilden, welche positive Electricität aus dem Quecksilber wegnähme und dessen positives Potential kleiner und kleiner machte, bis es dem der Flüssigkeit gleich wäre.“

Eine solche Entladung der Quecksilberkuppe habe ich nun in $\frac{1}{10}$ -, 1- und 5-procentiger Schwefelsäure, in Lösungen von Magnesiumsulfat, Natriumsulfat, Chlornatrium und verdünnter Natronlauge in folgender Weise erreicht. Nachdem ich alle oben beschriebenen Stromleitungen unterbrochen, tauchte ich den Draht *i* (Fig. 1) in ein mit Quecksilber gefülltes Gefäss, das durch einen Schlauch mit einem Glashahn verbunden war, dessen Ausflussrohr zu einer feinen capillaren Spitze ausgezogen war. Diese Spitze wurde nun in den Electrolyten eingesenkt und der Hahn so weit geöffnet, dass aus ihr das Quecksilber in einem staubförmigen Strahle auf den Boden des Gefässes *ee* (Fig. 1) herabrieselte. Ein in den Draht *i* eingeschaltetes Galvanometer zeigte, dass durch ihn ein positiver Strom in der Richtung des tropfenden

1) Lippmann, Pogg. Ann. 149. p. 551. 1873.

Quecksilbers ging, dass also für gewöhnlich die Quecksilberkuppe positiv gegen den Electrolyten geladen war. Durch einen passend angebrachten Heber wurde das sich hier ansammelnde Quecksilber immer auf demselben Niveau erhalten und dadurch ein Ueberfließen des Gefässes *ee* (Fig. 1) verhütet. Die Werthe der Capillarconstanten, welche ich unter diesen Umständen erhielt, stimmten ziemlich genau mit den früher beobachteten Maximalwerthen. Das Niveau des Quecksilbers in dem als Druckreservoir dienenden Gefässe, in welches, wie erwähnt, der zur Quecksilberkuppe führende Draht eintauchte, lag gewöhnlich ungefähr 20 cm höher als die feine Oeffnung, aus welcher der als Electrode dienende Quecksilberstaub hervorquoll. Ich habe nicht bemerken können, dass ein Vermindern dieser Höhendifferenz auf 10 cm oder ein Steigern derselben auf 60 cm die Grösse der Capillarconstante beeinflusst hätte, sodass eine völlige Entladung der Quecksilberkuppe anzunehmen ist.

Dass die bei diesen Versuchen sich ergebenden Werthe der Oberflächenspannung in der That Maximalwerthe waren, konnte überdies dadurch nachgewiesen werden, dass nach dem Einschalten irgend einer beliebig gerichteten electromotorischen Kraft in den die Quecksilberkuppe mit dem Quecksilberstrahl verbindenden Draht jedesmal die Messung einen kleineren Werth der Capillaritätsconstante ergab als vorher. Die unbedeutenden Abweichungen, welche zwischen den Maximalwerthen der Capillaritätsconstanten, wie sie in § 5 aufgeführt sind, und den durch die letzterwähnten Versuche erhaltenen bestanden, finden wohl darin eine Erklärung, dass zu ihrer Bestimmung sowohl verschiedene Quecksilber- als Flüssigkeitsmengen verwendet wurden, was eine Verschiedenheit der die Oberflächenspannung beeinflussenden und niemals ganz zu entfernenden Spuren von Verunreinigungen des Quecksilbers sowohl wie der Flüssigkeit unvermeidlich machte.

Es erschien nun noch wünschenswerth einige Versuche über die Zeit anzustellen, welche eine völlig entladene Quecksilberoberfläche nöthig hat, um sich unter einer electrolytischen Flüssigkeit wieder electrisch zu laden. Nachdem ich das Gefäss *ee* (Fig. 1) mit $\frac{1}{10}$ -procentiger Schwefelsäure

gefüllt, stellte ich nach der früher beschriebenen Methode das Maximum der Krümmung her und bewirkte gleichzeitig eine Entladung der Kuppe dadurch, dass ich sie entweder mit einer tröpfelnden Quecksilberelectrode verband oder die in den früheren Angaben durch den Potentialwerth $+0,09$ Dan. bezeichnete Stromverzweigung herstellte; dann unterbrach ich, durch das Ophthalmometer blickend, den zur Quecksilberkuppe führenden Draht. Sofort war eine anfangs erhebliche aber immer schwächer werdende Vergrösserung des Spiegelbildes, also eine Abnahme der Oberflächenspannung zu bemerken, welche in sehr geringem Maasse längere Zeit fort-dauerte. Weil eine genaue Messung der schliesslich eintretenden Oberflächenspannung nach der oben dargelegten Methode nicht ohne Formveränderung der Kuppe, wie sie mit der Herstellung der Maximalkrümmung verbunden ist (wodurch eine Aenderung in der electricischen Ladung eingetreten wäre), zu erzielen war, so liess sich nur eine nach meiner Ueberzeugung allerdings ziemlich sichere Schätzung aus der Vergrösserung des Spiegelbildes vornehmen; sie ergab bei vielen Versuchen dieser Art immer Werthe der Oberflächenspannung, welche zwischen 35 und 36 mg (nach conventionellem Maasse) lagen. Bei den früheren Messungen, deren Resultate in den Tabellen I bis XII angegeben sind, konnte eine Formveränderung der Kuppe ungehindert vorgenommen werden, weil die zur Kuppe führende Leitung nicht unterbrochen wurde, also ein Ab- oder Zufliessen von Electricität stattfinden konnte.

Wurde nach der Entladung und Isolirung der Quecksilberkuppe der über den Rand *mm* (Fig. 2) hervorragende Theil mittelst eines Glasstreifens in geschickter Weise fortgeschleudert, so drang, da durch den geringen Quecksilberverlust das Niveau in der weiten Schale *a* (Fig. 1) fast gar nicht beeinflusst wurde, sofort Quecksilber, eine neue Kuppe bildend, aus der Oeffnung *oo* (Fig. 2) hervor, und die Beobachtung durch das Ophthalmometer ergab, nachdem die durch das Fortschleudern in starke Erschütterung versetzte Fläche wieder zur Ruhe gekommen war, noch eine geringe Abnahme der Capillarconstante. In wie weit letztere unmittelbar

nach dem Wegschleudern mit der einer völligen Entladung entsprechenden übereinstimmte, war in Folge der erwähnten heftigen Bewegung der Kuppe nicht festzustellen. Da eine fast völlige Neubildung der Oberfläche eintrat, so ist zu vermuthen, dass sich ein Werth ergeben hätte, welcher dem Maximum nahe lag.

Den bereits mehrfach citirten Bericht schliesst Hr. Helmholtz mit folgenden Worten:

„Ueber die hypothetische Ursache der Veränderung, welche an einer neugebildeten Quecksilberoberfläche vor sich geht, zeigen diese Versuche wenigstens so viel, dass sie in einer durch den electrolytischen Strom zu beseitigenden, also auch durch den entgegengesetzten Strom hervorgerufenen Veränderung besteht, da sie durch fortdauernde galvanische Ausgleichung der Fläche gegen eine sich fortdauernd erneuernde Tropffläche ferngehalten werden kann. Wäre nach der oben vorgebrachten Hypothese Sauerstoff das in der negativen Grenzschicht des Electrolyten gesammelte Anion, so wäre dieser Bedingung offenbar Genüge geleistet. Quecksilber, dessen Oberfläche seit längerer Zeit mit einem lufthaltigen Electrolyten in Berührung ist, wird also im allgemeinen positiv geladen sein und bedarf der Wasserstoffzuführung durch einen kathodischen Strom, um in seiner Capillarspannung zuzunehmen. Das ist der von Hrn. Lippmann vorzugsweise beobachtete gewöhnliche Fall. Dehnung der Fläche verdünnt die vorhandene electriche Doppelschicht derselben und vermindert damit den Potentialunterschied zwischen Quecksilber und Electrolyten. Dadurch wird die vorhandene electromotorische Kraft der Zelle in dem Sinne geändert, dass ein anodischer Strom begünstigt wird. Jenseits des Maximum aber muss sich alles dies umgekehrt verhalten.“

Zum Schlusse sei es mir noch gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Hrn. Geheimrath Helmholtz für die freundliche Unterstützung in Rath und That, welche er mir bei der Ausführung der in vorliegender Abhandlung beschriebenen Versuche hat zu Theil werden lassen, meinen wärmsten und aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Berlin, Physik. Inst. Januar 1882.

II. Ueber die in einem geschlossenen Stromkreise geleistete Arbeit äusserer Kräfte; von R. Colley.

§ 1. Aus dem Gesetz der Erhaltung der Kraft folgt unmittelbar der Schluss, dass eine Arbeit, die von einem galvanischen Strome gegen äussere Kräfte geleistet wird, nur auf Kosten der Energie desselben verrichtet werden kann; ebenso muss sich eine von äusseren Kräften in dem Stromkreise geleistete positive Arbeit in die äquivalente Menge Stromenergie verwandeln, vorausgesetzt, dass diese Arbeit überhaupt mit der Stromerzeugung unmittelbar zusammenhängt. Eine negative, resp. positive Arbeit in dem Stromkreise hat also jedenfalls eine ihr äquivalente Aenderung der Stromenergie zur Folge.

Welcher Art diese Veränderung ist, lässt sich zwar leicht aus den Grundgesetzen der Electricitätslehre ableiten. Doch ist diese Frage selbst in neuerer Zeit oft missverstanden worden. So ist z. B. hin und wieder die meiner Meinung nach ganz unhaltbare Ansicht ausgesprochen worden, dass eine Schwächung des Stromes, wenn er äussere Arbeit leistet, durch eine Vergrösserung des Widerstandes des Schliessungskreises bedingt wird. Ich erlaube mir daher, in der vorliegenden Schrift die einfachen Gesetze, durch welche das Wesen der soeben genannten Veränderung bestimmt wird, kurz abzuleiten, und an die Thatsachen, welche diese Gesetze bestätigen, zu erinnern. In Anwendung auf Specialfälle ist dies zwar schon früher von verschiedenen Forschern geschehen, doch schien es mir, wegen der grossen Wichtigkeit des Gegenstandes, nicht nutzlos zu sein, die gewonnenen Resultate zusammenzustellen und von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus zu betrachten, um so mehr als sich aus denselben gewisse Schlüsse ziehen lassen, welche in Bezug auf die Frage über die Contact- und die electrochemische Theorie der Electricitätserregung von Bedeutung sind. Ich betrachte zunächst nur die Vorgänge in einem geschlossenen Stromkreis, in welchem ein von einer constanten Kette gelieferter Strom circulirt; die äussere Arbeit

in der Zeiteinheit werde ich auch als constant ansehen. Die zwei letztgenannten Beschränkungen sind nur der Einfachheit wegen eingeführt und sind durchaus nicht wesentlich; die weiter unten angeführten Betrachtungen, welche sich auf die Zeiteinheit und auf endliche Electricitätsmengen beziehen, können ohne weiteres auf das Zeitelement und auf unendliche kleine Electricitätsmengen übertragen werden; aus den auf diese Weise erhaltenen Differentialausdrücken gelangen wir durch Integration zu Sätzen, welche ganz denjenigen entsprechen, die unter der Voraussetzung einer constanten electromotorischen Kraft der Kette und einer constanten Arbeit abgeleitet werden können.

Als unmittelbare Folge des Gesetzes der Erhaltung der Kraft ergibt sich bekanntlich der folgende oberste Grundsatz der Thermochemie: die Gesamtarbeit der molecularen Kräfte bei einem chemischen Processe hängt für eine bestimmte Menge, z. B. ein Aequivalent¹⁾ der reagirenden Stoffe nur von dem Anfangs- und Endzustande der Körper, also bei gleicher Temperatur und gleichem Druck nur von den Anfangs- und Endproducten der Reaction ab, nicht aber von der Zeit und der Art und Weise, wie die Reaction vor sich geht. Je nach den Versuchsbedingungen können wir diese Arbeit entweder unmittelbar in die äquivalente Menge Wärme sich verwandeln lassen oder, wie z. B. in einem galvanischen Elemente, dessen Pole durch einen Metalldraht verbunden sind, zuerst in die Form der Energie eines galvanischen Stromes überführen, welche sich dann in Wärme umsetzt. Es können endlich entweder die Wärme selbst oder der galvanische Strom Arbeit leisten. Solange aber die chemische Reaction dieselbe ist, bleibt auch die Gesamtmenge der von den chemischen Kräften geleisteten Arbeit dieselbe; sie wird gemessen durch die Quantität der Energie, in die sie sich schliesslich verwandelt, welches auch die Form der letzteren sei.

Bezeichnen wird durch K diese constante Arbeitsmenge

1) Durch ein Aequivalent soll im Folgenden eine einem Gramm Wasserstoff äquivalente Menge der betrachteten Stoffe bezeichnet werden.

für ein bestimmtes constantes galvanisches Element. Es ist also K die Gesamtarbeit, d. h. die algebraische Summe aller Partialarbeiten, welche durch die sämtlichen chemischen Processe in dem Elemente geleistet werden, während in demselben einem Gramm H äquivalente Mengen der reagirenden Stoffe in chemische Wechselwirkung treten, oder, was (dem Faraday'schen Gesetze zufolge) dasselbe ist, während eine bestimmte Electricitätsmenge durch den Stromkreis wandert. Denken wir uns zunächst, dass die Reaction in einem galvanischen Elemente, dessen Pole einfach durch einen Draht verbunden sind, vor sich geht. Die Arbeit der chemischen Kräfte verwandelt sich dann ausschliesslich nur in Wärme, die in den verschiedenen Theilen des Stromkreises auftritt. Bezeichnet T die Dauer der Reaction für die soeben erwähnten Stoffmengen unter den gegebenen Versuchsbedingungen, E die electromotorische Kraft des Elementes, J die Stromstärke, Q die in dem ganzen Stromkreise in einer Secunde entwickelte Wärmemenge, alles in absolutem Maasse ausgedrückt, so haben wir nach dem Joule'schen Gesetz:

$$(1) \quad K = QT = EJT.$$

Nehmen wir jetzt an, dass der von demselben Elemente gelieferte Strom eine äussere (constante) Arbeit verrichte. Wie oben auseinandergesetzt, soll unter einer von dem Strome verrichteten Arbeit eine solche verstanden werden, die auf Kosten der Energie des Stromes vollbracht wird. Bezeichnen wir durch q die Grösse dieser Arbeit in einer Secunde, durch T' , E' , J' , Q' die Werthe von T , E , J und Q für diese veränderten Versuchsbedingungen; der grösseren Allgemeinheit halber werden wir alle diesen Grössen als von den früheren verschieden ansehen, obgleich, als Specialfall, einzelne von ihnen unverändert bleiben können. Wir haben dann wieder infolge des Gesetzes der Erhaltung der Kraft:

$$(2) \quad K = Q'T' + qT = E'J'T' + qT.$$

Setzen wir $qT' = k$; k ist also die Gesamtquantität der äusseren Arbeit während des ganzen Verlaufes der betrachteten Reaction im Element. Dividiren wir (2) durch (1), so haben wir:

$$(3) \quad 1 = \frac{E J T'}{E J T} + \frac{k}{K}.$$

In einem galvanischen Elemente ist aber die Quantität des einzelnen in der Zeiteinheit in Reaction tretenden Stoffe (beispielweise die Mengen des gelösten Zinks oder des niedergeschlagenen Kupfers im Daniell'schen Element) stets der Stromstärke proportional, woraus der Schliessungskreis auch bestehe, selbst wenn er noch andere electromotorische Kräfte enthält, wie z. B. bei Verbindung mehrerer Elemente zu einer Kette. Daraus folgt unmittelbar, dass die Zeiten, welche erforderlich sind, damit eine gegebene Quantität der einzelnen Stoffe in Reaction trete (z. B. eine bestimmte Menge Zink gelöst werde), und also eine bestimmte Electricitätsmenge durch den Stromkreis wandere, den Stromintensitäten umgekehrt proportional sein müssen. Wir haben also $T/T' = J'/J$, oder $JT = J'T' = M = \text{const.}$, wo M eben nichts anderes als die mehrfach erwähnte constante durch den Stromkreis wandernde Electricitätsmenge bedeutet. Bei Benutzung dieser Relation erhalten wir aus Gleichung (3):

$$\frac{k}{K} = \frac{E - E'}{E}.$$

Ist k von Null verschieden, so kann auch E' nicht gleich E sein. Durch die Arbeit in dem Stromkreise ist also die gesammte electromotorische Kraft in demselben verändert worden. Setzen wir $E' = E - e$, so erhalten wir:

$$(4) \quad \frac{k}{K} = \frac{e}{E}.$$

e muss als eine neue electromotorische Kraft aufgefasst werden, die in dem Stromkreise auftritt, wenn in demselben äussere Arbeit geleistet wird, und die sich von der ursprünglichen E subtrahirt.

Hat k das entgegengesetzte Vorzeichen, so wird auch e sein Zeichen wechseln; d. h. wenn die betrachtete Arbeit nicht auf Kosten der Energie des Stromes vollbracht wird, sondern selbst eine Energiequelle für den Strom ist, so addirt sich die electromotorische Kraft e zu der ursprünglichen. Nennen wir, wie es jetzt üblich ist, positive Arbeit

eine solche, die eine Vergrösserung der kinetischen Energie des betrachteten Systems zu Folge hat, so müssen in dem letzterem Falle k und K positiv sein, während in dem ersteren k negativ ist.

Wir kommen also zu dem äusserst wichtigen Satze, dass das stetige Verrichten einer äusseren Arbeit in dem Stromkreise jedesmal das Auftreten einer neuen electromotorischen Kraft bedingt, deren Grösse dieser Arbeit proportional ist. Ob sich dabei der Widerstand ändert oder nicht, ist ganz gleichgültig; diese letztere Grösse tritt nur mittelbar in J und J' auf, und wird aus dem Gleichungen eliminirt.

Die Erfahrung bestätigt die Richtigkeit dieses Satzes in allen bekannten Fällen. Ich will der wichtigsten kurz erwähnen:

1) Beim Treiben eines electromagnetischen Motors durch eine galvanische Kette entstehen in demselben Inductionsströme, die dem Kettenstrome entgegengerichtet sind. Wird der Motor durch eine äussere Kraft in der entgegengesetzten Richtung gedreht, so entstehen Inductionsströme, die mit dem Kettenstrome gleichgerichtet sind.

2) Wird durch den Strom ein chemischer Process verrichtet, der einen Energieaufwand erfordert, so tritt immer eine dem Strome entgegengerichtete electromotorische Kraft auf. Wird z. B. in den Schliessungskreis einer starken Kette ein Daniell'sches Element so eingeschaltet, dass die Pole desselben mit den gleichnamigen Polen der Kette in Verbindung stehen, so wird in dem Elemente eine der normalen entgegengesetzte Reaction stattfinden, es wird sich Kupfer lösen und Zink niederschlagen. Die electromotorische Kraft des Elements subtrahirt sich dann von der der Kette. Bei umgekehrter Einschaltung ist die chemische Arbeit in dem Elemente positiv, und die electromotorischen Kräfte addiren sich. Meist sind es chemische Zersetzungen, die einen Energieaufwand erfordern, so z. B. die Electrolyse des Wassers. Es muss hier nur beachtet werden, dass in vielen Fällen die primären Zersetzungsproducte oder Ionen weitere Umwandlungen erleiden können; diese secundären Reactionen

stehen aber meistens mit dem Strome in keinem unmittelbaren Zusammenhange und können nur eine locale Wärmeentbindung erzeugen. Auf diesen Gegenstand kommen wir später noch zurück.

3) Die electriche Endosmose ist eine Arbeit, da bei derselben eine Niveauveränderung einer schweren Flüssigkeit eintritt; die entsprechende electromotorische Kraft ist die der Quincke'schen Diaphragmenströme, wie ich es in einer früheren Abhandlung bewiesen zu haben glaube.¹⁾

4) Bei der Electrolyse in einer verticalen Säule einer Salzlösung findet ein Heben, resp. Senken der Ionen, deren Masse der Einwirkung der Schwerkraft ausgesetzt ist, statt; es tritt in diesem Falle eine neue electromotorische Kraft auf.²⁾ Lässt man statt der Schwerkraft die Trägheit die Arbeit leisten (wenn man sich so ausdrücken darf), so ist die entsprechende electromotorische Kraft die Maxwell'sche Y_{me} .³⁾

Zu dieser Liste müssen wahrscheinlich noch viele andere Erscheinungen hinzugefügt werden, wie z. B. die electrocapillaren, sowie auch die electromotorische Kraft, die Edlund⁴⁾ in dem electricen Lichtbogen gefunden hat, und die der Arbeit der Zerstäubung der Kohlenspitzen entsprechen soll. Die electromotorische Kraft scheint hier aber im Vergleich mit der in diesem Falle möglichen Arbeit unverhältnissmässig gross zu sein.

§ 2. Die Gl. (4) können wir auch in der Form:

$$(5) \quad \frac{K}{E} = \frac{k}{e} = M = \text{const.}$$

schreiben. Werden in in dem Stromkreise mehrere positive

1) Colley, Pogg. Ann. 157. p. 405. 1876.

2) Colley, Pogg. Ann. 157. p. 370. 1876.

3) Maxwell, A. Treatise on Electricity and Magnetism 2. p. 204. Colley, Beibl. 5. p. 457. 1881.

4) Edlund, Pogg. Ann. 131. p. 586. 1867. Dieser Forscher ist meines Wissens der erste, der den Satz über das Auftreten einer electromotorischen Kraft bei jeder Arbeitsleistung des Stromes bestimmt ausgesprochen hat. Die von ihm aufgestellte Gleichung stimmt aber mit der meinigen nicht überein und kann deshalb meiner Meinung nach nicht richtig sein.

oder negative Arbeiten k_1, k_2, \dots verrichtet, denen die electromotorischen Kräfte e_1, e_2, \dots entsprechen, so haben wir:

$$(6) \quad \frac{K}{E} = \frac{k_1}{e_1} = \frac{k_2}{e_2} = \dots = \frac{\sum k}{\sum e} = \frac{\mathfrak{R}}{\mathfrak{E}} = M,$$

wobei \mathfrak{R} die gesammte Arbeit, \mathfrak{E} die gesammte electromotorische Kraft im Stromkreise bedeuten. Wie man aus der schon benutzten Relation $K = EJT$ ersieht, ist $M = JT$ nichts anderes als die oben betrachtete constante Electricitätsmenge, die durch den Stromkreis wandert, während in der Kette bestimmte einander äquivalente Quantitäten der chemisch aufeinander wirkenden Stoffe in Reaction treten. Von diesen Quantitäten kann eine beliebig gewählt werden (wir bezogen bisher unsere Reactionen auf Stoffmengen, die einem Gramm H äquivalent waren), und von dieser Wahl allein werden die Constante M und die Arbeit \mathfrak{R} abhängen, wenn alle Grössen in absoluten Einheiten ausgedrückt sind. Wenn wir uns von dem speciellen Begriff einer chemischen Arbeit befreien wollen, so können wir unsere Betrachtungen, statt auf die soeben erwähnte Electricitätsmenge, auf das Durchwandern der Electricitätsmenge Eins durch den Stromkreis beziehen. Dann haben wir für $M = 1$ auch $\mathfrak{R} = 1$ und $\mathfrak{E} = 1$. Nach einem bekannten Satz der Electricitätslehre ist die Arbeit der electrischen Kräfte, wenn eine Electricitätsmenge M von dem Potentialniveau \mathfrak{E} auf das Potentialniveau Null heruntersinkt, gleich $M\mathfrak{E}$. Unsere Gleichung $\mathfrak{R} = M\mathfrak{E}$ drückt also aus, dass die algebraische Summe aller stromerzeugenden Arbeiten äusserer (mechanischer, chemischer und anderer) Kräfte und aller von dem Strome verrichteten Arbeiten gegen äussere Kräfte der Arbeit der electrischen Kräfte innerhalb des Schliessungskreises gleich ist. Da wir stets das Durchwandern einer bestimmten Electricitätsmenge durch den Stromkreis betrachten, also M als constant ansehen, so wird jede Aenderung von \mathfrak{R} immer eine entsprechende Aenderung des Potentialniveaus \mathfrak{E} bedingen.

Kehren wir für einen Augenblick zu der specielleren Gl. (5) zurück. Da einer Aenderung von E immer eine Aenderung von K entspricht, sodass K/E constant bleibt,

so sieht man, dass e nicht von E , sondern nur von k abhängt. Die Gl. (5) bleibt also auch richtig für den Fall $K = 0, E = 0$. Dies bedeutet, dass die electromotorische Kraft e eine durchaus selbständige Existenz hat, die nur durch die Möglichkeit der Existenz der entsprechenden Arbeit k in dem betrachteten Falle und die Grösse derselben bedingt wird, von der An- oder Abwesenheit, dem Vorzeichen und der Grösse von E aber unabhängig ist. Man könnte meinen, die Arbeit k hänge selbst von der electromotorischen Kraft E der Kette ab. Doch ist auch dies durchaus nicht der Fall, obgleich q , die Grösse der Arbeit in der Zeiteinheit, wesentlich von E abhängt. Durch leicht zu übersehende Umformungen erhält man nämlich aus Gl. (5) bei Benutzung der Relationen $K = EJT$ und $JT = J'T = \text{const.}$:

$$q = \frac{e(E \pm e)}{R} = eJ',$$

wo R den Widerstand des Stromkreises bezeichnet. Durch den Werth von E wird die Stromintensität J' bedingt. Aus $k = qT'$ wird aber letztere wegen der Relation $J'T' = \text{const.}$ eliminirt.

Es gibt Fälle, wo die Arbeit in der Zeiteinheit nicht einfach der Stromintensität proportional gesetzt werden darf, sondern in viel complicirter Weise mit ihr zusammenhängt. Das sind die Fälle, wo bei schwachen electromotorischen Kräften der Durchgang des Stromes durch Electrolyten durch Convection und Occlusion von Gasen und ähnliche Vorgänge vermittelt wird. In diesen Fällen wird auch die electromotorische Kraft e eine Function der Stromstärke, wie es die obige Gleichung erfordert. Dadurch werden die scheinbaren Abweichungen dieser Ströme von dem Ohm'schen Gesetz bedingt. Diese Vorgänge sind bis jetzt noch zu wenig untersucht, als dass wir hier länger bei denselben verweilen könnten.

Die Möglichkeit der Existenz der Arbeit k in jedem einzelnen Falle ergibt sich aus der Betrachtung, dass die Gesamtarbeit $K + k$ des Systems stets grösser als Null sein muss, denn widrigenfalls könnte dieselbe nur auf Kosten der ursprünglich in ihm vorhandenen kinetischen Energie

(seines Wärmeverraths) verrichtet werden; das Circuliren eines Stromes würde von einem Wärmeverbrauch für den gesammten Schliessungskreis begleitet sein. Die Thermochemie bietet uns zwar einzelne Fälle sogenannter freiwilliger endothermischer Reactionen dar, doch sind bis jetzt keine Beispiele bekannt, dass durch dergleichen Reactionen ein Strom erzeugt werden könnte. Schliessen wir diese ganz speciellen Fälle aus unseren Betrachtungen aus, so ist die nothwendige Bedingung für die Existenz eines Stromes und einer Arbeit k , dass $K + k > 0$ sei. Ein negatives k kann also dem absoluten Werthe nach nicht grösser als K sein, welche letztere Grösse wir als positiv voraussetzen. Ein bekanntes Beispiel, das diesen Fall illustriert, ist, dass ein Daniell nicht Wasser zu zersetzen vermag. Ein positives k ist immer möglich, vorausgesetzt, dass die betrachtete Arbeit überhaupt einen Strom erzeugen kann. Auf diesen Gegenstand kommen wir sogleich wieder zurück.

Aus dem durch Gl. (6) ausgedrückten Gesetz lassen sich mehrere wichtige Folgerungen ziehen. Man sieht zunächst, dass eine an einer bestimmten Stelle des Schliessungskreises verrichtete negative oder positive Arbeit nicht etwa eine locale Wärmeabsorption, resp. Wärmeproduction zur Folge haben kann, sondern dass die gesammte von dem Strome erzeugte Wärme infolge der Veränderung der electromotorischen Kraft um eine dem Betrag der geleisteten Arbeit äquivalente Grösse vermindert, resp. vermehrt wird. Eine locale Wärmeproduction kann nur durch einen Vorgang erzeugt werden, der mit dem Strome in keinem unmittelbaren Zusammenhange steht. Ein solcher ist z. B. ein secundärer chemischer Process in einer Zersetzungszone, ein freiwilliges Zerfallen der primären Ionen. Um wieder ein bekanntes specielles Beispiel zu nehmen, können wir die Electrolyse des angesäuerten Wassers betrachten. Es kann jetzt als festgestellt angesehen werden, dass die primären Zersetzungsproducte bei derselben nicht der gewöhnliche inactive Sauerstoff und der Wasserstoff sind. Der Arbeitsaufwand bei der Electrolyse ist grösser als die bei der Vereinigung von gewöhnlichem Sauerstoff und Wasserstoff geleistete Arbeit;

dem entsprechend ist auch die electromotorische Kraft der galvanischen Polarisation grösser als die nach der Formel (5) berechnete, wenn unter k diese letztere Arbeit verstanden ist. Die unbekannten primären Zersetzungsproducte des angesäuerten Wassers zerfallen nach der Electrolyse zum grössten Theil sogleich von selbst mit localer Wärmeentbindung, wie es schon längst durch die Versuche von Favre bewiesen worden ist. Eine Wärmeabsorption in einer Zersetzungszone wäre nur möglich, wenn die betreffenden Stoffe einer freiwilligen endothermischen Reaction fähig wären.

Aus den vorhergehenden Betrachtungen ergeben sich auch unmittelbar die Beschränkungen die für den Fall gelten müssen, wenn k positiv sein soll. Nicht jede Arbeit kann nämlich einen Strom erzeugen. Der Strom ist eine gerichtete Grösse, und eine nothwendige, wenn auch selbstverständlich nicht immer hinreichende Bedingung für eine stromerzeugende Arbeit ist die, dass sie mit einer bestimmten Richtung zusammenhänge. Die Betrachtung der wenigen auf diesem Gebiete bekannten Thatsachen erlaubt uns, mit einiger Wahrscheinlichkeit den Satz aufzustellen, dass nur diejenige Arbeit einen Strom erzeugen kann, die selbst, oder deren entgegengesetzte von dem Strome verrichtet werden kann. Das gilt insbesondere auch von den chemischen Reactionen. Das Amalgamiren eines Metalls z. B. ist stets von einer Wärmetönung begleitet und entspricht also einer Arbeit chemischer Kräfte. Doch kann ein solcher Process keinen Strom geben, da das Amalgam durch den Strom nicht in seine Bestandtheile zerlegt werden kann, wie es durch die Versuche von Obach dargethan worden ist.¹⁾ Dieses Gebiet ist überhaupt nur wenig erforscht, und weitere Untersuchungen in dieser Richtung über chemische Processe und deren Zusammenhang mit dem Strome wären sehr wünschenswerth.

§ 3. Betrachten wir etwas specieller die Arbeit der chemischen Kräfte innerhalb eines galvanischen Elementes. Für diesen Specialfall ist die Gl. $R/E = \text{const.}$ schon vor

1) E. Obach, Pogg. Ann. Ergb. 7. p. 280.

längerer Zeit von Sir W. Thomson¹⁾ aufgestellt worden. Wird \mathcal{R} nicht in Arbeitseinheiten, sondern in Wärmeeinheiten ausgedrückt, und die Constante auf 1 Aeq. Zink bezogen, so spricht die Gleichung aus, dass die electromotorische Kraft des Elementes der Wärmemenge, welche bei der Auflösung von 1 Aeq. Zink durch die sämmtlichen mit dem Strome unmittelbar zusammenhängenden Reactionen in demselben entbunden wird, proportional ist. Experimentelle Bestätigungen des Thomson'schen Gesetzes waren bis zu letzterer Zeit nur in vereinzelt Fällen vorhanden; nur durch die neueren Ergebnisse auf dem Gebiete der Thermochemie, namentlich durch die Arbeiten von J. Thomsen²⁾, kann dieses Gesetz als in qualitativer und quantitativer Beziehung experimentell verificirt angesehen werden. Bestimmungen electromotorischer Kräfte verschiedener Combinationen von Metallen und Flüssigkeiten, wohl auch von Flüssigkeiten allein, liegen zwar in grosser Menge vor; doch stellten sich die meisten Forscher auf den Standpunkt der Contacttheorie, ohne auch nur zu versuchen, die chemischen Processe, die in den Elementen möglich sind, geschweige denn wirklich vorgehen, sich klar zu machen. In den einfacheren Fällen kann man sich eine Vorstellung von diesen Processen machen, wenn man erwägt, dass bei dem Durchgange eines Stromes durch eine Flüssigkeit ihre electropositiven Bestandtheile in der Richtung des positiven Stromes, die electronegativen in der entgegengesetzten sich bewegen, und an der Trennungsfläche zweier Stoffe eine Vereinigung der entgegengesetzt electrischen Bestandtheile, resp. ein Freiwerden eines derselben stattfindet. So ersieht man z. B., dass die Reactionen in einem Daniell'schen Element im wesentlichen dieselben bleiben müssen, wenn es mit Schwefelsäure oder mit schwefelsaurem Zink geladen ist; und wirklich zeigt die Erfahrung, dass die electromotorische Kraft nahezu un geändert bleibt. Eine völlig erschöpfende Vorstellung von den Reactionen in einem Elemente sich bilden, ist aber durchaus

1) Sir W. Thomson, Phil. Mag. (4) 2. p. 429. 1851.

2) Eine Zusammenstellung der Resultate in Bezug auf die üblichsten galvanischen Elemente findet sich in Wied. Ann. 11. p. 246. 1880.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XVI.

nicht leicht; die Thermochemie lehrt uns nämlich, wie sehr selbst die einfachsten derselben in quantitativer Beziehung durch die Existenz einer sog. Grenze, die von der relativen Menge der Stoffe, der Concentration der Lösungen, der Temperatur u. s. w. abhängt, complicirt werden. Auf diese Ursache sind wohl die geringen Abweichungen zwischen den einzelnen Bestimmungen electromotorischer Kräfte meistens zurückzuführen.

Nach der chemischen Theorie des galvanischen Stromes, die in ihrer jetzigen Gestalt zuerst von Faraday bestimmt formulirt wurde, kann eine electromotorische Kraft nur an der Berührungsfläche zweier Stoffe auftreten, an welcher eine chemische Wirkung stattfindet, in einem geschlossenen Stromkreise also nur da, wo eine stetige Arbeit chemischer Kräfte verrichtet wird.¹⁾ Mit dieser Anschauungsweise steht unsere Formel $\mathfrak{E}/\mathfrak{C} = \Sigma h/\Sigma e = \text{const.}$ in vollem Einklang. Einer jeden partiellen Arbeit h auf einer Berührungsfläche entspricht eine partielle electromotorische Kraft e . Ist eine der Arbeiten h negativ, so entspricht ihr auch eine negative Partiaalkraft e . Das Ersetzen eines negativen Factors h durch einen anderen dem absoluten Werthe nach kleineren, oder eines positiven durch einen grösseren, hat eine entsprechende Vergrösserung der electromotorischen Kraft des Elementes zur Folge. So wird z. B. in den galvanischen Elementen, wo man die Einwirkung des Zinks auf Schwefelsäure benutzt, das Binden des freizuwerdenden Wasserstoffs durch verschiedene Oxydationsmittel bewirkt. Wird ein schwächeres, wie schwefelsaures Kupfer, durch ein stärkeres (eine grössere positive Wärmetönung gebendes), wie Salpetersäure, ersetzt, so wird die electromotorische Kraft entsprechend vergrössert.

Den Anhängern der Contacttheorie zufolge können

1) Um Missverständnissen vorzubeugen will ich hier hervorheben, dass die Contactfläche eines Metalls und einer Flüssigkeit, welche nicht auf dasselbe wirkt, nicht immer eine arbeitslose Berührungsfläche ist, denn es kann an dieser Fläche ein Freiwerden eines der Bestandtheile der Flüssigkeit, resp. ein Einwirken desselben auf die übrige Flüssigkeit stattfinden, was jedenfalls eine Arbeit vorstellt.

electr
zwei
keine
schlos
entsp
gerad
und
eines
Meta
auf
Fara
Kreie
kann
einer
Zeich
der
oder
wirke
Aufs
zwei
Reac
für ei
tialdi
wir
trach
Berü
tiona
genü
oben
und
Aufs
beste
yanis
verbu
welch

electromotorische Kräfte auch an den Berührungsflächen zweier Stoffe, namentlich zweier Metalle, bestehen, an welchen keine chemische Wirkung stattfindet, die in einem geschlossenen Kreise also keiner stetigen Arbeit von Kräften entsprechen. Die einen dieser Anhänger leugnen sogar geradezu die Existenz einer Potentialdifferenz zwischen Metall und Flüssigkeit und schreiben die electromotorische Kraft eines galvanischen Elementes nur dem Contact heterogener Metalle zu. Eine solche Auffassung stützt sich aber nur auf ein Ignoriren längst bekannter Thatsachen. Schon Faraday¹⁾ hat nämlich bewiesen, dass ein Strom in einem Kreise, wo keine Metallcontacte vorhanden sind, bestehen kann, und dass in einer Combination von zwei Metallen und einer Flüssigkeit der Strom je nach der Art der Flüssigkeit sein Zeichen wechseln kann. Andere geben zwar zu, dass auf der Berührungsfläche eines Metalls und einer Flüssigkeit, oder von zwei Flüssigkeiten, die chemisch auf einander wirken, eine Potentialdifferenz bestehen kann, doch soll ihrer Auffassung gemäss eine solche auch an der Berührungsstelle zweier Metalle existiren, zwischen welchen keine chemische Reaction stattfindet. Für ein bestimmtes Paar Metalle und für eine bestimmte Temperatur soll also diese letztere Potentialdifferenz einen constanten Werth haben.

In einem geschlossenen Stromkreise entspricht aber, wie wir bewiesen haben, einer jeden Arbeit k , also in dem betrachteten Falle einer jeden chemischen Wirkung an der Berührungsfläche zweier heterogener Stoffe eine ihr proportionale electromotorische Kraft e , die der Formel $k/e = M$ genügt. Die Proportionalitätsconstante M ist dabei, wie oben auseinander gesetzt worden ist, eine ganz bestimmte und drückt eine gewisse Electricitätsmenge aus. Nach der Auffassung der letzterwähnten Anhänger der Contacttheorie besteht die gesammte electromotorische Kraft \mathcal{E} eines galvanischen Elementes, dessen Pole wir uns durch einen Draht verbunden denken, erstens aus einem constanten Gliede e_0 , welches dem Metallcontacte entspricht, und zweitens aus

1) Faraday, Exp. Res. in Electr. § 880 und 943.

Gliedern, die Contacten entsprechen, wo eine chemische Reaction stattfindet. Letztere sind aber, wie wir soeben gesehen haben, von der Form k/M . Es ist also:

$$\mathfrak{E} = e_0 + \frac{\sum k}{M},$$

während $\mathfrak{R} = \sum k$ ist. Unsere Grundgleichung $\mathfrak{R}/\mathfrak{E} = M$ nimmt also die folgende Form an:

$$\frac{\sum k}{e_0 + \frac{\sum k}{M}} = M.$$

Man sieht aber unmittelbar, dass eine solche Gleichung nur bestehen kann, wenn $e_0 = 0$ ist, da die Constante M selbst nicht Null ist. Es ist übrigens auch ohne die soeben angeführte Rechnung einleuchtend, dass eine Proportionalität zwischen \mathfrak{R} und \mathfrak{E} für alle Werthe dieser Grössen nicht bestehen kann, wenn \mathfrak{E} Glieder enthält, welche von der Arbeit unabhängig sind.

Wir kommen also zu dem Schluss, dass es in einem geschlossenen Stromkreise keine electromotorische Kraft geben kann, die nicht einer stetigen Arbeit chemischer oder anderer Kräfte entspricht. Dieser Satz bildet gewissermassen eine Ergänzung zu dem oben bewiesenen Satze, dass einer jeden stetigen Arbeit in dem Stromkreise eine ihr proportionale electromotorische Kraft entspricht.

Lassen wir also die Hypothese einer Potentialdifferenz zwischen zwei sich berührenden Metallen fallen, und schliessen wir auch den ganz speciellen, theoretisch zwar nicht unmöglichen, aber in Wirklichkeit bis jetzt noch nie beobachteten Fall eines durch eine freiwillige endothermische Reaction hervorgebrachten Stromes aus, so lässt sich in Bezug auf das Vorzeichen der electromotorischen Kraft eines galvanischen Elementes der folgende einfache Satz aussprechen: das Vorzeichen der electromotorischen Kraft oder die Stromrichtung in dem Element, wenn dessen Pole metallisch verbunden sind, ist diejenige, bei welcher die chemischen und sonstigen Kräfte eine Arbeit leisten können, deren Gesamt-

werth positiv ist; die Grösse der electromotorischen Kraft ist, wie wir gesehen haben, dieser Arbeit proportional. Dabei setzen wir stets voraus, dass die Arbeit unmittelbar mit dem Strome zusammenhängt, dass also die chemischen Reactionen durch das Wandern der beiden primären Bestandtheile einer jeden Flüssigkeit in entgegengesetzter Richtung vermittelt werden. Dieser Satz ist nur ein specieller Fall des Principis, dass jedes materielle System aus seinem augenblicklichen Zustande im allgemeinen in eine stabile Gleichgewichtslage mit Verrichtung von positiver Arbeit überzugehen strebt. Wenn nämlich in einem begrenzten materiellen System die Verrichtung einer negativen Arbeit auf Kosten des ursprünglichen Vorraths kinetischer Energie ausgeschlossen ist, (wie es in einem galvanischen Elemente der Fall zu sein scheint), so werden die in demselben wirkenden Kräfte immer eine positive Arbeit verrichten, sobald nur die Möglichkeit dazu eintritt. Ein ursprünglich ruhender schwerer Körper z. B. fällt, sobald er frei wird, weil durch sein Freiwerden der Schwerkraft die Möglichkeit dargeboten wird, eine positive Arbeit zu leisten. Ebenso wird, sobald wir den Stromkreis schliessen, den chemischen Kräften in dem Elemente das Verrichten einer positiven Arbeit durch Vermittelung eines galvanischen Stromes möglich; folglich werden auch die Kräfte diese Arbeit leisten, und ein Strom wird durch den Schliessungskreis gehen. In den Leitern zweiter Classe, in welchen das, was wir Electricität nennen, sich nicht anders als mit den Körperatomen oder Atomgruppen (Ionen) bewegen kann, sind die auf die letzteren einwirkenden ponderomotorischen und die electromotorischen Kräfte eigentlich identisch. Jede Ursache, welche den Körperatomen eine gewisse, unter den gegebenen Umständen mögliche, mit einer bestimmten Richtung zusammenhängende Bewegung ertheilt, ist zugleich eine electromotorische Kraft. Am deutlichsten sieht man das in dem verhältnissmässig einfachen Falle der Einwirkung einer der Grösse und Richtung nach constanten mechanischen Kraft, z. B. der Schwerkraft (vgl. oben). Die Einwirkung chemischer Kräfte ist insofern complicirter, als dieselben unbekannte Functionen der gegenseitigen Entfer-

nung und der speciellen Beschaffenheit der aufeinander wirkenden Atome sind.

Die Existenz der thermoelectrischen Ströme scheint auf den ersten Blick gegen die Allgemeinheit unserer Sätze und zu Gunsten der Contacttheorie zu sprechen. Doch beweist diese Existenz durchaus nicht ein Vorhandensein einer von der Temperatur abhängigen endlichen Potentialdifferenz zwischen zwei Metallen in Contact (wie es oft angenommen wird), da diese Ströme auch ohne diese Annahme erklärt werden können, wie es durch F. Kohlrausch¹⁾ in sehr sinnerreicher Weise geschehen ist. Die Möglichkeit einer Arbeit ist hier nämlich nicht ausgeschlossen, da die verschiedenen Theile des Schliessungskreises ungleiche Temperaturen haben, und die Uebertragung von Wärme von einem wärmeren Körper auf einen kälteren nach dem Clausius'schen Satz von Arbeit begleitet sein kann. Ueber die Natur dieser Arbeit im betrachteten Falle wissen wir freilich nichts mit Gewissheit. Kohlrausch's Hypothese ist vielleicht nicht die einzig mögliche; doch beweist sie jedenfalls, dass die Annahme der Contactelectricität zur Erklärung der Thermoströme nicht nöthig ist. Zwischen zwei unendlich nahen Punkten der beiden Metalle, die nur eine unendlich kleine Temperaturdifferenz besitzen, kann der Uebergang der Wärme nur von einer unendlich kleinen Arbeitsleistung begleitet sein. Unseren Sätzen gemäss kann zwischen ihnen also keine endliche Potentialdifferenz bestehen. Die electromotorische Kraft der Thermoströme muss also, wie es auch Kohlrausch annimmt, eine auf eine endliche Strecke des Leiters vertheilte sein, ähnlich der electromotorischen Kraft der Induction oder derjenigen, die in einer verticalen Säule eines Electrolyten auftritt.

Unsere bisherigen Betrachtungen bezogen sich alle nur auf einen geschlossenen Stromkreis. Ob, wenn die Richtigkeit derselben zugestanden wird, irgend ein triftiger Grund vorhanden bleibt, in einem nichtgeschlossenen Kreise, resp. zwischen zwei einfach in Contact stehenden Metallstücken

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 156. p. 601. 1875.

eine Potentialdifferenz anzunehmen, überlasse ich dem Leser selbst zu entscheiden. Die Frage über die Contactelectricität ist in letzterer Zeit wieder der Gegenstand zahlreicher und sorgfältiger Experimentaluntersuchungen gewesen. F. Exner¹⁾, J. Brown²⁾, Schulze-Berge³⁾, Pellat⁴⁾ und andere haben, von verschiedenen theoretischen Ideen geleitet, sich mit derselben beschäftigt. Die grossen Schwierigkeiten der Versuche (namentlich das Eliminiren aller störenden Nebenumstände) einerseits, und die Meinungsverschiedenheiten in Bezug auf die richtige Interpretation derselben andererseits bewirken, dass uns bis jetzt eine sichere thatsächliche Basis zur Entscheidung dieser wichtigen Frage fehlt. Es scheint aber, dass alle zweifellos constatirten Thatsachen auf diesem Gebiet auch ohne die Annahme einer Potentialdifferenz beim Metallcontact, einfach durch die Einwirkung des umgebenden Mediums, resp. durch die Bildung einer Oberflächenschicht von Feuchtigkeit, verdichtetem Gas u. s. w. zwischen welcher Schicht und dem Metall eine Potentialdifferenz besteht, erklärt werden können. Ich will noch hervorheben, dass die letztgenannte Potentialdifferenz nicht nur von einer chemischen Wirkung herrühren kann, sondern möglicherweise von jedem anderen Process, der als eine Arbeit aufgefasst werden kann. Ein solcher ist z. B. das Verdichten von Gas an der Oberfläche, das Eindringen desselben in das Metall u. s. w. Es muss nur untersucht werden, ob dieser Process zu denjenigen gehört, welche in einem geschlossenen Kreise einen Strom, in einem offenen also eine Potentialdifferenz hervorbringen können. Wie wir gesehen haben, scheinen nicht einmal alle chemischen Processe zu dieser Kategorie zu gehören. Die Potentialdifferenz kann hier jedenfalls nur bestehen, so lange das Fortdauern des Processes möglich ist. Ist ein Gleichgewichtszustand eingetreten, hat sich z. B. das Metall mit Gas

1) F. Exner, Wied. Ann. 9. p. 591. 1880. 10. p. 265. 1880. 11. p. 1036. 1880.

2) J. Brown, Phil. Mag. (5) 6. p. 142. 1878. 7. p. 109. 1879.

3) Schulze-Berge, Wied. Ann. 12. p. 293. 1881.

4) Pellat, Journ. de Phys. 9. p. 145. 1880. 10. p. 68. 1881.

gesättigt, oder die Oberflächenschicht schon gebildet, und findet keine eigentliche chemische Wirkung statt, muss die Potentialdifferenz verschwinden. Man sieht daher, wie sehr die Vorgänge hier complicirt sein können. Ich glaube daher, dass die vorhergehenden Betrachtungen nicht ganz überflüssig sein dürften, sei es nur dadurch, dass sie die Veranlassung sein könnten, die Frage von einem anderen Standpunkte aus in Angriff zu nehmen.

Berlin, Februar 1882.

III. Ueber galvanische Polarisation und über das Smee'sche Element; von William Hallock.

(Hierzu Taf. I Fig. 11 u. 12.)

§ 1. Einleitung.

Den Ausgangspunkt des ersten Theiles vorliegender Untersuchung bildete die wiederholt beobachtete und durch sorgfältige Versuche bestätigte Thatsache, dass die electromotorische Kraft eines Smee'schen Elementes, verglichen mit derjenigen eines Daniell'schen Werthe ergibt, die von dem sogenannten „theoretischen Werthe“ 0,75 D., je nach der Bestimmungsweise im positiven und negativen Sinne, sehr beträchtlich abweichen. Die Compensationsmethode, sowie diejenige mit Galvanoskop und grossem Widerstande führt zu bedeutend grösseren Werthen, mit Galvanoskop und kleinem Widerstand (bis 300—400 S.-E.) dagegen zu bedeutend kleineren, selbst dann, wenn die Säure frisch und die Platinplatte frisch platinirt ist.

Es sind in neuerer Zeit verschiedene Arbeiten erschienen, die sich mit „inconstanten“ Elementen beschäftigen. Insbesondere ist das Smee'sche Element einer genaueren Untersuchung unterworfen worden von Hrn. Exner¹⁾ und

1) F. Exner, Wien. Ber. 80. 1879 und Wied. Ann. 10. p. 265. 1880.

Hrn. Fromme¹⁾, deren Resultate aber schwer in Einklang zu bringen sind.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung des Hr. Prof. F. Kohlrausch unternommen, und ich möchte ihm bei dieser Gelegenheit meinen innigsten Dank aussprechen für seine freundlichste Unterstützung während ihrer Ausführung. Die Arbeit soll weitere Beiträge über die Wirkungsweise des Smee'schen Elementes liefern. Es lag zunächst im Plan dieser Untersuchung, die bisherige Erklärungsweise, namentlich diejenige von Hr. Exner und Fromme, einer sorgfältigen Prüfung zu unterwerfen und durch weitere Versuche zu finden, welche Erklärung den Thatsachen am besten entspricht.

Im Zusammenhange mit dieser Frage steht die zweite, ob man die electromotorische Kraft eines galvanischen Elementes oder diejenige einer polarisirten Zersetzungszone von vornherein aus der Wärmetönung der dabei stattfindenden chemischen Prozesse berechnen kann. Mit dieser Frage beschäftigt sich der zweite Theil dieser Arbeit; darin wurde versucht, die schon vorhandenen Werthe der electromotorischen Kraft der Polarisation zu controliren, sowie neue zu ermitteln, um möglichst viele übereinstimmende oder nichtübereinstimmende Daten zwischen der Beobachtung und der Berechnung zu erhalten.

§ 2. Apparate.

In Ermangelung eines allen Ansprüchen genügenden Electrometers wurde bei den Versuchen ein Galvanometer mit Benutzung von grossen Widerständen in Gebrauch genommen. Das Instrument war ein Wiedemann'sches Spiegelgalvanometer mit Multiplicatorrollen von 17800 Windungen und 6700 S.-E. Widerstand. Der ringförmige Magnet, sehr stark gedämpft und von kleiner ($t = 1,1$ Sec.) Schwingungsdauer, kam selbst bei grossen Ausschlägen schon nach 4 bis 6 Sekunden zur Ruhe. Zur Charakterisirung der

1) C. Fromme, Sep.-Abdr. a. d. 20. Ber. d. Oberh. Ges. f. Natur- u. Heilkunde u. Wied. Ann. 12. p. 399. 1881.

Empfindlichkeit des Instrumentes will ich bemerken, dass dasselbe ohne Astasirung des Magnets bei einem Scalenabstande von 2 m und bei 330 000 S.-E. Widerstand für ein Daniell einen Ausschlag gab von 170 Scalenth.

Da zur Herstellung des erforderlichen Widerstandes von mehreren hunderttausend Einheiten ein Drahtwiderstand zuerst nicht vorhanden, und überdies die Frage nicht ohne Interesse war, inwiefern man auch bei grösseren Ansprüchen auf Genauigkeit einen Drahtwiderstand durch ein anderes Material ersetzen kann, habe ich den Versuch gemacht, einen flüssigen Widerstand herzustellen, der auch die nöthige Unveränderlichkeit mit der gewünschten Genauigkeit vereinigt.

Die Idee war zwar keineswegs neu. Der Widerstand einer Flüssigkeitssäule ist schon öfters bei Untersuchungen benutzt worden, aber so weit mir bekannt, nur da, wo es nicht so sehr auf Genauigkeit ankam. So hat z. B. Hr. Hittorf¹⁾ eine Jodcadmiumlösung zwischen Cadmumelectroden gebraucht, um einen Widerstand von 3 500 000 S.-E. zu erhalten. In ähnlicher Weise hat Hr. Exner²⁾ ZnSO_4 -Lösung zwischen amalgamirten Zinkelectroden benutzt. Den Widerstand berechnet er aus den Dimensionen der Capillarröhren, indem er als mittleren Querschnitt des Rohres das arithmetische Mittel aus den beiden Endquerschnitten annimmt. Die Röhren wurden durch Ausziehen eines weiteren Rohres hergestellt; die zwei Enddurchmesser waren zuweilen sehr verschieden, in einem Falle z. B. 0,136 und 0,216 mm. Infolge dieser Bestimmungsmethode glaube ich, dass die Resultate wohl keine Ansprüche auf Genauigkeit machen können, trotzdem sie bis auf ein Zehntausendstel eines Procentes angegeben sind, um so mehr, als ja auch die Temperatur der Flüssigkeit überhaupt nicht berücksichtigt ist.

Der in der vorliegenden Untersuchung gebrauchte Widerstand war derjenige einer weingeistigen ZnCl_2 -Lösung zwischen amalgamirten Zinkelectroden und wurde mit der

1) W. Hittorf, Wied. Ann. 7. p. 563. 1879.

2) F. Exner, Wien. Ber. 84. p. 528—529. 1881.

Wheatstone'schen Brücke in dem Verhältniss 1000 zu 10000 bestimmt. Die Länge des Capillarrohres war ungefähr 200 mm, der Durchmesser etwa 1 mm. Die Lösung war concentrirt. Wasserhaltiger Alkohol als Lösungsmittel wurde vorgezogen, weil sich in einer Untersuchung von Hrn. F. Kohlrausch¹⁾ herausgestellt hat, dass alkoholische Lösungen weniger durch kleine Verunreinigungen beeinflusst werden als wässrige Lösungen von gleichem Widerstande. ZnCl_2 wurde genommen, weil es in Alkohol mehr löslich ist als die übrigen Zinksalze. Die Form des zuerst gebrauchten Gefässes sowie ein Querschnitt einer Electrode sind in Fig. 11 A und a angegeben.

Um zu beweisen, dass die Polarisation der Electroden wirklich zu vernachlässigen war, wurden beide in ein mit der Lösung gefülltes Gefäss gesetzt und ein starker Strom durchgeleitet; die Polarisation ergab sich selbst dann zu nur 0,01 D.; und als mir später ein Drahtwiderstand von 200 000 S.-E. zur Verfügung stand, zeigte eine Reihe von parallelen Versuchen, dass der Gebrauch von flüssigen Widerständen keine andere Fehlerquelle mit sich brachte, als ihren grossen Wärmecoëfficienten. Während der drei Monate, über welche meine Bestimmungen sich erstreckten, ist der Widerstand constant geblieben bis auf einen Fehler in der Temperaturbestimmung von $0,1^\circ \text{C}$. Einmal beim Hin- und Hertragen, um andere Klemmen anzulöthen, ist der Widerstand um ca. 2 Proc. grösser geworden, wahrscheinlich weil ein Niederschlag, der sich um die Electroden gebildet hatte, in das enge Rohr gelangte, trotz der in der Verengung befindlichen Glaswolle.

Infolge dieses Nachtheils der Form A habe ich später die Form C genommen, die aber wieder den Nachtheil besitzt, dass kleine Luftbläschen sich oben unbemerkt ansammeln können, was sich allerdings dadurch unschädlich machen lässt, dass man oben das Rohr etwas ausbaucht. Unbedingt die beste Form ist B, nur bietet die Herstellung des Gefässes einige Schwierigkeiten.

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. Ergbd. 8. p. 1. 1877.

Nach meinen Erfahrungen kann ich solche Widerstände als sehr empfehlenswerth bezeichnen wegen ihrer Billigkeit und Leichtigkeit der Construction und ihrer für sehr viele Zwecke vollständig ausreichenden Genauigkeit und Unveränderlichkeit. Der Widerstand ist sehr leicht in beliebiger Grösse durch verschiedene Länge des Capillarrohrs oder durch den Wassergehalt des Alkohols und die dadurch aufgelöste Salzmenge herzustellen. Um die Temperatur genau zu bestimmen und constant zu erhalten, musste man das Ganze in ein Gehäuse einschliessen oder in ein Wasserbad stellen.

Es könnte gegen die Anwendbarkeit des Galvanometers an Stelle des Electrometers ein Bedenken insofern entstehen, als ja durch den Strom ein Abfall der Polarisation eintreten muss. Es lässt sich indessen schon von vornherein leicht überschlagen, dass dieser Abfall bei grossem Widerstande im Schliessungskreise für die erste Zeit kaum nachweisbar sein wird. So würde z. B. bei einer electromotorischen Kraft der Polarisation gleich 1 Bunsen und bei einem Widerstande im Schliessungskreise von 150 000 S.-E. bloss 0,1 cmm Wasserstoff in der Minute verbraucht werden. Dass diese Quantität bei den noch stark beladenen Platten nur einen unbedeutenden Einfluss ausübt, ist zu erwarten.

Ich habe mich aber auch durch Versuche überzeugt, dass das oben Gesagte wirklich zutrifft.

Dazu wurden zwei platinirte Platinplatten zweimal gleich stark polarisirt. Das eine mal wurden die Platten durch einen Schliessungskreis von 150 000 S.-E. geschlossen und der Stand der Nadel jede Minute abgelesen. Das andere mal wurde der Strom jede Minute bloss während sechs bis acht Secunden geschlossen und gleich wieder geöffnet. Die in beiden Fällen beobachteten Ausschläge sind in Curve I, resp. Curve II (Fig. 12) graphisch dargestellt. Man sieht, dass diese Curven erst nach 17 Minuten merklich auseinander gehen, woraus folgt, dass in der That der Einfluss eines so schwachen Stromes auf den Verlauf der Polarisation während der ersten Minuten verschwindend ist.

Einen Vorthail hat wohl die Anwendung des Electro-

meters im Vergleich zum Galvanometer, der darin besteht, dass man mittelst einer raschen Wippenbewegung das Electrometer laden und dadurch einen Ausschlag beobachten kann, welcher derjenigen Polarisation entspricht, die unmittelbar nach Oeffnen des primären Stromes auftritt. Dagegen ist das Electrometer nicht so bequem wie ein Galvanometer, weil es eine lange Schwingungsdauer und sehr schwache Dämpfung besitzt.

Der gebrauchte Commutator war ein Weber'scher Quecksilber-Commutator, in der Form wie sie von E. Hartmann in Würzburg, angefertigt werden. Das bewegliche Brett ist so niedrig gestellt, dass der Stromwechsel sehr rasch und nöthigenfalls ohne Unterbrechung des Stromes geschehen kann. An dem Brett ist oben eine Einrichtung angebracht, durch welche man, wie es oft sehr bequem ist, die zwei inneren Klemmschrauben mit einander verbinden kann.

§ 3. Versuche über die Zunahme der electromotorischen Kraft des Smee'schen Elementes.

Wie in der Einleitung bereits erwähnt wurde, steigt die electromotorische Kraft des Smee'schen Elementes über den normalen Werth von $E = 0,75$ D., wenn der Widerstand im Schliessungskreise gross ist.

Nach Exner¹⁾ soll diese Thatsache darin ihren Grund haben, dass der an der Platinplatte nascirende Wasserstoff durch den in der Säure gelösten Sauerstoff oxydirt und dadurch die Wärmetönung erhöht wird.

Die Frage würde sich in einfacher Weise entscheiden lassen, wenn es gelingen würde, ein vollständig gasfreies Element herzustellen. Dies ist jedoch, wie Hr. Exner selbst erwähnt, sehr schwer. Die Methode, die er anwendet, das Element eine Zeit lang in kurzem Kreise zu schliessen, entfernt wohl den Sauerstoff durch Verbrauch desselben zur Oxydation des Wasserstoffes, macht aber das Element keineswegs gasfrei, da ja der Wasserstoff in beträchtlichen Mengen im Element zurückbleibt.

1) F. Exner, Wien. Ber. 80. 1879 und Wied. Ann. 10. p. 265. 1880.

Die Art und Weise, wie ich bestrebt war, obige Frage zu lösen, war folgende.

Ein Streifen Zinkblech 1×6 cm, und ein Platindraht, 0,1 cm Durchmesser, 5 cm Länge, in dem Kork einer 100 ccm Kochflasche befestigt, bildeten das Element. Dasselbe, frisch mit 5% Schwefelsäure gefüllt, gab bei 150 000 S.-E. Widerstand im Schliessungskreise $E = 1,07$ D., dagegen in einem kurzen Kreise von 0,2 S.-E. äusseren Widerstand in der ersten Minute $E = 0,71$ D., sie sank aber in drei Minuten auf $E = 0,25$ D., in 22 Minuten auf $E = 0,057$ und in 70 Minuten auf $E = 0,03$ D. Diese kleineren Werthe dürfen jedoch nur als angenähert angesehen werden, da sie mittelst einer Tangentenbussole in einem Kreise von bloß 0,2 S.-E. äusserem Widerstande bestimmt wurden. Während der Widerstand des Elements etwa 4,5 S.-E. betrug. Daher sind infolge der Unsicherheit in der Bestimmung des inneren Widerstandes eines inconstanten Elementes und der Aenderungen desselben die angegebenen electromotorischen Kräfte nicht als streng genau zu betrachten. Im Verlaufe des Versuches, als die electromotorische Kraft auf $E = 0,12$ D. herabgesunken war, wurde constatirt, dass dieselbe wieder auf ca. 0,65 D. gesteigert und erhalten werden konnte durch heftiges Schütteln; beim Aufhören sank sie sofort wieder auf $E = 0,12$ D. Um nun die in der Säure gelösten Gase durch Wasserstoff zu verbrauchen oder zu verdrängen, wurde das Element durch einen kurzen Draht geschlossen und 19 Stunden stehen gelassen; die electromotorische Kraft in einem Kreise von 150 000 S.-E. bestimmt, ergab sich sodann constant $E = 0,69$ D. Darauf wurde das Element über die Flamme gebracht und 20 Minuten im lebhaften Kochen gehalten, um den Wasserstoff möglichst zu vertreiben. Zu diesem Zwecke trug der Kork ein enges 4 cm langes Rohr, um die Gase und Dämpfe austreten zu lassen. Um die Möglichkeit, dass Sauerstoff aus der Luft wieder in die Säure aufgenommen wird, möglichst fern zu halten, wurde eine 1 cm dicke Schicht Petroleum, und zwar während des Siedens über die Flüssigkeit gegossen. Darauf wurde das Element zugesiegelt, abgekühlt und die electromotorische

Kraft bestimmt. Nach 5 Sec. war $E = 0,86$ D. gefunden, das Element war geschlossen gelassen und

nach 15 Sec. war $E = 0,70$ D. gefunden,

„ 1 Min. „ $E = 0,68$ „ „

„ 10 „ „ $E = 0,70$ „ „

Das Element wurde dann auseinander genommen, und eine Bestimmung ergab 3 Proc. freie Schwefelsäure, während ursprünglich 5 Proc. vorhanden waren.

Der Versuch wurde sodann wiederholt. Das Element wurde wieder frisch zusammengestellt und 18 Stunden kurz geschlossen gelassen; die electromotorische Kraft durch 150 000 S.-E. ergab sich dann in der ersten Minute $E = 0,51$ D., stieg aber in sechs Minuten bis $E = 0,70$ D. und blieb zwischen $E = 0,70$ D. und $E = 0,73$ D. Nach Aufgiessen von Petroleum und 20 Minuten langem Kochen war sie im Kreise von 150 000 S.-E. $E = 1,01$ D., sank aber in vier Minuten bis auf $E = 0,88$ D., während das Element geschlossen blieb, und

in 26 Min. bis auf $E = 0,83$ D.

„ 140 „ „ „ $E = 0,73$ „.

Das Ansteigen der electromotorischen Kraft über den theoretischen Werth hinaus, wie es bei diesen beiden Versuchen übereinstimmend beobachtet wurde, muss wohl als genügender Beweis angesehen werden, dass diejenigen Werthe der electromotorischen Kraft des Smee'schen Elementes die über dem normalen liegen, nicht ihren Grund in der Gegenwart von Sauerstoff haben, da ja dessen Zutritt verhindert wurde, sondern in der Abwesenheit, resp. in dem kleinen Werthe der Gegenkraft der Wasserstoffpolarisation. Für letztere Auffassung spricht auch das oben erwähnte Ansteigen der electromotorischen Kraft durch heftiges Schütteln, was nur in dem mechanischen Wegschaffen des Wasserstoffes seinen Grund haben kann; in der That war das Rohr im Korke viel zu lang und eng, und die Wasserstoffentwicklung eine zu lebhaft, als dass man annehmen konnte, es stamme von dem hineindiffundirten Sauerstoffe der Luft her.

Es lag der Gedanke nahe, den Sauerstoff einfach auch

dadurch zu entfernen, dass man die Flüssigkeit längere Zeit unter Kohlensäure hält. Aber auch in diesem Falle wäre das Element keineswegs gasfrei gemacht, da ja wieder Kohlensäure in die Flüssigkeit eintreten würde, und obwohl es wahrscheinlich ist, dass letztere in geringerem Grade activ ist, sind wir doch nicht berechtigt zu sagen, dass sie sich vollkommen passiv verhält.

Diesem Gedanken entsprechend, wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, bei welchen der Sauerstoff durch Kohlensäure ersetzt war. Das Platin und Zink befanden sich dabei in getrennten Gefässen, und die Kohlensäure wurde durch das die Platinplatte enthaltende Gefäss geleitet. Die electromotorische Kraft, nachdem sie durch Schliessen in einem kurzen Kreise bedeutend unter den normalen Werth gesunken war, stieg in einem langen Kreise stets über diesen Werth hinaus.

Es folgt also auch aus diesen Versuchen, dass die electromotorische Kraft des Smee'schen Elementes auch bei völliger Abwesenheit von Sauerstoff den normalen Werth überschreiten kann, und dass somit die über dem normalen liegenden Werthe nicht durch Einwirkung von Sauerstoff — wie es Hr. Exner thut — erklärt werden können.

Ich will aber mit diesen Versuchen durchaus nicht beweisen, dass diejenigen Gase, die in der Flüssigkeit gelöst vorhanden sind, die aber nicht direct zur Polarisation beitragen, z. B. Sauerstoff, Kohlensäure u. s. w., keinen Einfluss auf die electromotorische Kraft des Elementes ausüben, sondern, dass dieser Einfluss zu klein ist, als dass man die beobachteten grossen Schwankungen derselben dadurch erklären könnte.

Dass solche gelöste Gase die Kraft des Elementes in merklicher Weise beeinflussen, zeigt folgender Versuch.

Ein Element wurde so unter einer oben mit zwei Hähnen versehenen Glasglocke aufgestellt, dass durch Hinzuführen von Gasen die Säure von den Platten ferngehalten werden konnte so dass sie erst beim Oeffnen eines Hahnes stieg und das Element in Wirkung setzte. Auf diese Weise wurden die Platten sieben Stunden in einer fortwährend wechseln-

den Atmosphäre von Wasserstoff gehalten; beim Hereinlassen der Säure ergab sich die electromotorische Kraft durch 150 000 S.-E. nach fünf Secunden zu $E = 0,87$ D. nach einer Minute zu $E = 0,92$ D., nach zehn Minuten zu $E = 0,95$ D.

Die Säure wurde nochmals durch Wasserstoff vertrieben; wenn nach acht Minuten die Säure eingelassen wurde, ergab sich nach 5 Secunden $E = 0,84$ D., nach 30 Secunden $E = 0,91$ D., nach zehn Minuten $E = 0,97$ D., und nach 40 Stunden $E = 0,99$ D. Beim Durchleiten von Luft stieg sie auf $E = 1,06$ D., wurde der Luftstrom durch einen Kohlensäurestrom ersetzt, so sank sie bis $E = 0,93$ D., stieg aber bis auf $E = 1,05$ D. beim nochmaligen Durchleiten von Luft.

Ob dieser Unterschied zwischen der Kraft des Elementes, wenn Luft und wenn Kohlensäure durchgeleitet wird, in einer Oxydation des Wasserstoffes oder in einer theilweise entgegengesetzten Polarisation der Platte durch Sauerstoff zu suchen ist, kann aus diesem Versuche nicht entschieden werden; es folgt aber daraus, dass die in der Säure gelösten Gase die electromotorische Kraft merklich beeinflussen.

Dieser Versuch zeigt auch, wie die electromotorische Kraft verkleinert werden kann durch Sättigen des Platins mit Wasserstoff, ohne die Säure ihres Sauerstoffes zu berauben. Wäre übrigens dieser Werth $E = 0,83$ D. wegen gelösten Sauerstoffes grösser als $0,75$ D., so hätte er mit der Zeit abnehmen müssen, weil die Säure ihren Vorrath an Sauerstoff verliert und nichts davon aufnehmen kann, da sie sich unter einer Atmosphäre von Wasserstoff befand; dem entgegen hat die Kraft mit der Zeit zugenommen.

§ 4. Versuche über die Abnahme der electromotorischen Kraft des Smee'schen Elementes.

Beträgt der Widerstand im Schliessungskreise bei gewöhnlichen Smee'schen Elementen (Pt-Oberfläche 80 qcm) bloß einige Hundert Einheiten inclusive des Elementes und darunter, so ergeben, wie in der Einleitung hervorgehoben wurde, die Bestimmungen der electromotorischen Kraft des Smee'schen Elementes Werthe, die beträchtlich unter dem normalen liegen.

Hr. Exner¹⁾ erklärt diese Thatsache dadurch, dass schlechterleitender Zinkvitriol gebildet und wieder zersetzt wird, wodurch der innere Widerstand vergrössert und die Wärmetönung des Elementes verkleinert wird.

Zur Prüfung dieser Erklärungsweise stellte ich folgenden Versuch an.

Eine Zink- und eine Platinplatte stehen in zwei durch ein U-förmig gebogenes Rohr verbundenen Gefässen; die Enden des Rohres sind mit Pergamentpapier zugebunden; das die Platinplatte enthaltende Gefäss ist mittelst eines Deckels geschlossen, durch welchen zwei Röhren zum Durchleiten von Kohlensäure hindurchgehen. Das Element wurde mit verdünnter (5%) Schwefelsäure gefüllt und über das Platin, um den Sauerstoff von demselben fernzuhalten, Kohlensäure geleitet. Im Anfang ergab sich $E = 0,81$ D. in einem Schliessungskreise von 6700 S.-E. und stieg in 50 Minuten auf $E = 0,84$ D. Darauf wurden die Zink- und Platinplatte, um den in der Flüssigkeit etwa noch gelösten Sauerstoff durch Wasserstoff zu entfernen, durch einen kurzen Draht verbunden und 16 Stunden geschlossen gelassen. Dann wurde die electromotorische Kraft des Elementes im-oben genannten Schliessungskreise von 6700 S.-E. bestimmt zu $E = 0,31$ D., sie stieg in fünf Minuten auf $E = 0,61$ D., in fünf Stunden auf $E = 0,70$ D., in 30 Stunden auf $E = 0,83$ D.; darauf wurde die Verbindung unterbrochen, das Element luftdicht zugedichtet und zwei Tage stehen gelassen, dabei stieg seine Kraft weiter auf $E = 0,92$ D. und nach 14 Tagen auf $E = 1,07$ D. Eine Analyse der Flüssigkeit, in welcher sich das Platin befand, ergab keine Spur von Zinkvitriol, was durch die zwei Diaphragmen und das U-förmige Rohr hätte durchwandern müssen, um zur Platinplatte zu gelangen.

Durch diesen Versuch ist es klar, erstens, dass der kleine Werth $E = 0,31$ D. nicht daher rührt, dass das Zink des Zinkvitriols an der Platinplatte niedergeschlagen und dabei die Wärmetönung des Elementes verkleinert wird, da sonst die Analyse die Gegenwart von Zink am Platin hätte nach-

¹⁾ F. Exner, Wien. Ber. 80. 1879 und Wied. Ann. 10. p. 265. 1880.

weisen müssen; zweitens auch nicht daher, dass der innere Widerstand des Elementes durch die Bildung von Zinkvitriol merklich vergrössert wurde, weil die electromotorische Kraft sofort auf $E = 0,61$ D. und $E = 0,70$ D. stieg, während Kohlensäure noch durchgeleitet, und dabei die Auflösung von Sauerstoff verhindert wurde. Es ist der wegen des grossen inneren Widerstandes und der grossen (ca. 80 qcm) Platinoberfläche geringen Wasserstoffdichtigkeit an der Platinplatte zuzuschreiben, dass die Kraft dieses Elementes nicht unter $E = 0,31$ D. zu bringen war ohne Anwendung anderer Elemente.

Infolge dieser Thatsachen sind wir auf die alte allgemein acceptirte Erklärungsweise zurückgewiesen und müssen immer noch den Grund der kleineren Werthe der electromotorischen Kraft des Smee'schen Elementes in der Wasserstoffpolarisation der Platinplatte suchen.

Es spricht auch sehr für die oben erwähnte Erklärungsweise, welche die Schwankungen der electromotorischen Kraft des Smee'schen Elementes den verschiedenen Werthen der Stromdichtigkeit an der Platinplatte zuschreibt, die Aehnlichkeit im Verlaufe zwischen dem Verschwinden der Wasserstoffpolarisation einerseits und dem Ansteigen der electromotorischen Kraft eines Smee's, wenn es von einem kurzen in einen langen Schliessungskreis umgeschaltet wird andererseits, welche sich durch verschiedene gemeinschaftliche Eigenschaften leicht erkennbar macht. Je länger z. B. die Wasserstoffentwicklung an der Platinplatte dauert, desto langsamer ändert sich nachher die electromotorische Kraft. Die Thatsache, dass bei dem Smee'schen Element auch wie bei der Polarisation, die electromotorische Kraft verschieden ausfällt je nachdem die Platte blank oder platinirt ist, spricht auch dafür, dass seine Kraft eher eine Function von der gesammten Oberfläche der Platte als von der unmittelbar umliegenden Flüssigkeitsmenge und den darin gelösten Gasen ist.

§ 5. Allgemeines über Bestimmung der Polarisation.

Die Art und Weise, in welcher man, sei es mit einem Galvanometer oder auch mit einem Electrometer den Maximal-

betrag der Polarisation bestimmen kann, ist eine doppelte: entweder bestimmt man diesen Betrag, während noch der polarisirende Strom geschlossen ist, oder man unterbricht den polarisirenden Strom und beobachtet den Betrag der Polarisation in bestimmten Zeitmomenten kurz nach der Unterbrechung und leitet aus diesen Bestimmungen jenen Maximalbetrag ab. Die meisten Beobachter verfahren meines Wissens nach dieser zweiten Methode; dabei begnügen sie sich, als den Maximalbetrag der Polarisation denjenigen anzunehmen, den man kurz nach Unterbrechung des primären Stromes thatsächlich beobachtet hat. So sagt z. B. Hr. Exner¹⁾: „Die Polarisation verschwindet auch im ungeschlossenen Zustand mit der Zeit, allein der Vorgang ist dabei doch so stark verzögert, dass jede einfache mit der Hand zu regulirende Wippenbewegung vollkommen ausreicht, den ganzen Betrag der Polarisation am Electrometer erkennen zu lassen,“ und wieder: „es genügt aber, wie man sich durch die Versuche leicht überzeugt, ein ganz langsames Umlegen der Wippe mit der Hand unter allen Umständen.“ Diese Annahme hat auch Hr. Beetz²⁾ gerechtfertigt gefunden. Dem gegenüber sagt Hr. Fromme³⁾: „Will man wirklich den Maximalwerth erhalten, so ist es unbedingt nöthig, die Polarisation während der Dauer des primären Stromes zu bestimmen.“ Nach meinen Erfahrungen muss ich gestehen, dass die Bestimmungen bei offenem polarisirenden Strom mir nur dann als sicher erscheinen würden, wenn sie unmittelbar nach Unterbrechung des primären Stromes angestellt werden könnten, was aber nicht möglich ist, da sowohl das Electrometer als auch das Galvanometer zur Einstellung beträchtliche Zeit gebraucht. In der That ist der Abfall der Polarisation keineswegs, wie Hr. Exner sagt, stark verzögert, sondern im Gegentheile in den ersten

1) F. Exner, Wien. Ber. 78. 1878 und Wied. Ann. 5. p. 388. 1878.

2) W. Beetz, Wied. Ann. 10. p. 348. 1880. u. Münch. Ber. p. 429. Mai 1880.

3) C. Fromme, Sep. Abdr. a. d. 20. Ber. der Oberh. Gesellsch. f. Natur- u. Heilk., u. Wied. Ann. 12. p. 399. 1881.

Secunden recht erheblich. Als Beispiel möge folgende Beobachtung dienen, bei welcher die Polarisation bei fünfprocen-tiger Schwefelsäure zwischen Gaskohlenelectroden bestimmt wurde. Die Zeit ist in Secunden und die electromotorische Kraft in Daniells gegeben:

Zeit: 0, 2, 10, 20, 30, 45, 60, 120, 180, 480,
Kraft: 1,92, 1,77, 1,63, 1,54, 1,49, 1,43, 1,39, 1,28, 1,20, 1,00.

Der Werth „0“-Secunden ist derjenige bei geschlossenem primären Strome.¹⁾ Man sieht aus diesen Zahlen, dass schon nach zwei Secunden die Abnahme der Polarisation eine ganz beträchtliche ist. Man müsste also unmittelbar nach Unterbrechung des Stromes beobachten, was höchstens dadurch erreichbar wäre, dass man die Wippe wiederholt rasch um- und zurückschlägt, um dem Electrometer, welches ja zur Einstellung beträchtliche Zeit braucht, nach und nach diejenige Ladung zu geben, welche der kurz nach dem Oeffnen des primären Stromes auftretenden electromotorischen Kraft der Polarisation entspricht.

Bei meinen Versuchen konnte dieses Verfahren nicht angewandt werden, da ich mit einem Galvanometer arbeitete; deswegen zog ich es vor, die Polarisation bei geschlossenem primären Strome zu beobachten. Des Vergleichs wegen bestimmte ich dieselbe auch nach dem Unterbrechen des primären Stromes, wobei ich die Beobachtung möglichst bald nach der Unterbrechung, in der Regel nach zwei bis fünf Secunden, anstellte. Eine andere Schwierigkeit trat jedoch bei dieser Bestimmungsmethode mit geschlossenem primären Strome auf. Zu dem Polarisationsstrome durch das

1) Der zeitliche Verlauf des Verschwindens der Polarisation ist auch von Hrn. W. Beetz (Pogg. Ann. 79. p. 106. 1850) und neuerlich von Hrn. A. Witkowski (Wied. Ann. 11. p. 759 1880) untersucht worden, deren Resultate mit obigen in befriedigender Uebereinstimmung stehen. Witkowski liess eine Anzahl Secunden vergehen zwischen dem Oeffnen des primären Stromes und der betreffenden Bestimmung, und seine Curven stehen in vollkommener Uebereinstimmung mit denjenigen, die ich bei ähnlichen Versuchen gewonnen habe, z. B. mit Curve II, die das Verschwinden der Wasserstoff-Sauerstoffpolarisation des Platins angibt und die Seite 60 beschrieben worden ist.

Galvanometer gesellt sich nämlich ein Zweigstrom des polarisirenden Stromes und verstärkt denselben; es geht auch ein Zweigstrom des Polarisationsstromes rückwärts durch die polarisirende Säule. Dass diese zwei Zweigströme nur unter besonderen und selten vorkommenden Umständen zu vernachlässigen sind, leuchtet sofort ein, wenn man berechnet, wie die Intensität dieser Zweigströme von den vorhandenen Widerständen abhängt. Sei E die polarisirende Säule, γ ihr Widerstand plus denjenigen der Zuleitungsdrähte bis zum Voltameter, w der Widerstand des letzteren, und W derjenige des Galvanometerkreises gleich 150 000 S.-E. oder 330 000 S.-E.; sei ferner i die Stromintensität im Galvanometer und i' diejenige in γ , i'' diejenige in w , I diejenige, wenn die polarisirende Säule einfach durch $(\gamma + W)$ geschlossen wird, ohne Verbindung im Voltameter, d. h. $I = E/(\gamma + W)$. Wenn wir jetzt die electromotorische Kraft der Polarisation mit P bezeichnen, so erhalten wir nach den Ohm'schen Gesetzen, $E = i'\gamma + i''w$; $P = -i''w + iW$, und $i = i' - i''$:

$$P = \frac{W + \gamma}{\gamma} \cdot w \cdot i - E \frac{w}{\gamma} + iW \text{ oder } P = (i - I) \frac{W + \gamma}{\gamma} w + iW,$$

oder, wenn wir $\gamma = 100$ gegen $W = 330\,000$ vernachlässigen:

$$(1) \quad P = W \left[i - \frac{w}{\gamma} (i - I) \right].$$

Hieraus folgt, dass wir nur dann $P = Wi$ setzen, d. h. die Zweigströme vernachlässigen dürfen, wenn w gegen γ zu vernachlässigen ist, was selten vorkommt, da bei einer Hydrokette γ kaum auf ein oder zwei Einheiten kommt, und bei einer Noë'schen Säule, welche z. B. von Hrn. Exner¹⁾ gebraucht wurde, γ ca. 6 S.-E.²⁾, jedenfalls nicht mehr ist, dagegen w in den meisten Fällen auch ungefähr dieselbe Grösse erreicht; in vorliegender Untersuchung schwankte w zwischen 0,3 S.-E. und 5,0 S.-E., und γ betrug etwa 0,2 S.-E., und infolge dessen würden die Correctionsfactoren sehr grosse und

1) F. Exner, Wien. Ber. 77. 1878. u. Wied. Ann. 5. p. 388. 1878.

2) W. Beetz, Wied. Ann. 3. p. 4. 1878.

schwer bestimmbare Werthe haben; diese Schwierigkeit wurde jedoch grösstentheils beseitigt durch Einschaltung von 100 S.-E. zu γ . Dadurch wurden obige Factoren viel kleiner und leichter und genauer bestimmbar, und in der That wurden jedesmal γ und w bestimmt und in Rechnung gebracht, und die angeführten Werthe der electromotorischen Kraft der Polarisation wurden sämmtlich nach obiger Formel berechnet.

Die folgende Untersuchung über die electromotorische Kraft der Polarisation bei verschiedenen Electroden und verschiedenen Flüssigkeiten wurde unternommen mit directer Rücksicht auf die Frage, ob in allen Fällen der Werth der Polarisation sich aus der Wärmetönung der stattfindenden chemischen Processe berechnen lässt, und haben daher vorzugsweise den Zweck, diese Frage zu beantworten. Im Zusammenhang damit wurden einige Nebenversuche angestellt.

Herr Exner¹⁾ will z. B. die Verbindungswärme von PtCl_4 annähernd berechnen aus dem Unterschiede zwischen der Polarisation von HCl auf Platin und auf Graphitelectroden — 1,26 D. und 1,60 D. — unter der Voraussetzung, dass alles Chlor zur Bildung von PtCl_4 verbraucht wird. Zur Prüfung dieser Annahme wurde mittelst eines schwachen Stromes Chlor aus verdünnter Salzsäure auf eine gewogene Platinplatte electrolytisch niedergeschlagen; der Strom durchfloss zur gleichen Zeit ein Volumvoltameter. Hätte das Chlor Platin zu PtCl_4 aufgelöst, so hätte die Platte 0,176 g Gewicht verlieren müssen, aber der Unterschied im Gewichte vor- und nachher betrug nur 0,00007 g, lag also innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler, mit anderen Worten, es war gar nichts aufgelöst. Derselbe Versuch ist schon früher von Hrn. F. Kohlrausch angestellt worden mit demselben Resultat. Die Differenz, die zwischen der Polarisation auf Platin- und der auf Graphitelectroden fast immer vorhanden ist, ist schwer zu erklären, wenn wir die Electroden, wie es Hr. Exner thut, so lange sie chemisch unverändert bleiben, nur als „Zuleiter“ ansehen wollen, und nicht wie gewöhnlich zugeben, dass sie selbst electricisch erregt werden.

1) F. Exner, Wien. Ber. 78. 1878 und Wied. Ann. 6. p. 353. 1879.

Noch ein anderer Versuch, der nach der chemischen Theorie schwer erklärlich ist, möge angeführt werden. Zwei Platinplatten tauchten in ein offenes Gefäß *A*, welches mittelst eines an den Enden mit Pergamentpapier verschlossenen *U*-förmigen Rohres mit einem zweiten Gefäße *B* verbunden war; das Gefäß *B* enthielt eine dritte Platinplatte und war mit Ausnahme von einem Ein- und einem Ausleitungsrohr luftdicht zugedeckt; die ganze Combination wurde mit 5 procentiger Schwefelsäure gefüllt, und während des ganzen Versuches wurde Kohlensäure durch *B* geleitet, um den Sauerstoff der Luft fern zu halten. Ein starker Strom (drei Bunsen) wurde zwischen den zwei Platten in *A* 30 Minuten lang durchgeleitet, während die Kathode mit der Platte in *B* zu einem Elemente durch das Galvanometer und 150 000 S.-E. verbunden war; es ergab sich sofort seine electromotorische Kraft $E = 0,63$ D., welche während der 30 Minuten auf $E = 0,68$ D. stieg. Dieselbe sank nach dem Oeffnen des primären Stromes in fünf Secunden auf $E = 0,55$ D., in zwei Minuten auf $E = 0,42$ D. und war nach einer halben Stunde noch nicht ganz verschwunden. Ein chemisches Aequivalent für diesen Strom zu finden, ist kaum möglich, wir müssen lieber seinen Grund in dem Uebergang des Wasserstoffs von der stark zu der weniger stark beladenen Platte suchen.

Herr Beetz¹⁾ hat die Potentialdifferenz nachgewiesen zwischen einer reinen und einer mit Wasserstoff umgebenen Platte, selbst wenn die Flüssigkeit durch sorgfältigstes Auskochen und Auspumpen sauerstofffrei gemacht wurde.²⁾

§ 6. Werthe der Polarisation.

Im Folgenden führe ich die bei meinen Versuchen erhaltenen Werthe der Polarisation in Tabellen übersichtlich zusammengestellt an.

1) W. Beetz, Münchn. Ber. Mai p. 429. 1880. und Wied. Ann. 10. p. 348. 1880.

2) Ueber den Einfluss des Ein- und Ausdringens der Gase in die Electroden auf die Polarisation vergleiche H. Helmholtz, Berl. Ber. p. 288. 1880. F. A. Flemming, Phil. Mag. (5) 1. p. 142. 1876. und Helmholtz u. Root, Pogg. Ann. 159. p. 416. 1876.

Tabelle I.

Electrolyte	%	Kohle						Platin						Exner		neu Berech.			
		3 Buns. geschl.			2 Buns. geschl.			offen			2 Buns. geschl.			offen			beob.	berech.	
		A	P	A	P	A	P	Sec.	P	A	P	Sec.	P						
H ₂ SO ₄	5	0,000	43	2,02	0,000	20	1,92	2	1,76	0,000	29	1,95	5	1,67	1,42	1,43	1,36		
HCl	6	—	—	—	—	26	1,54	2	1,45	44	1,33	44	5	1,16	1,60	1,61	1,57		
NaCl	6	38	2,37	16	2,17	16	2,17	2	2,05	28	1,97	28	6	1,78	2,08	2,06	2,12		
NaOH	5	43	1,93	22	1,79	22	1,79	4	1,63	—	—	—	—	—	—	—	1,36		
NaNO ₃	5	39	2,24	16	2,12	16	2,12	3	1,99	23	2,18	23	5	1,30	—	—	1,91*		
NaJ	5	50	1,48	27	1,43	27	1,43	3	1,36	44	1,24	44	5	0,97	1,25	1,24	1,07		
Cu(NO ₃) ₂ . . .	5	54	1,20	31	1,16	31	1,16	1	1,04	40	1,45	40	6	1,29	1,11	1,09	1,04*		
CuSO ₄	5	53	1,20	30	1,18	30	1,18	4	1,06	41	1,34	41	5	0,88	1,13	1,15	1,12		
ZnCl ₂	10	44	1,92	20	1,89	20	1,89	2	1,84	31	1,86	31	8	1,82	—	—	2,25		
ZnSO ₄	9,8	41	2,07	18	1,99	18	1,99	2	1,90	21	2,26	21	4	1,88	2,14	2,14	2,12		
MnCl ₂	5	42	2,02 ¹⁾	20	1,91	20	1,91	—	—	30	1,91 ²⁾	30	5	1,60	—	—	2,55*		
MgSO ₄	5	37	2,32	19	1,91	19	1,91	3	1,68	18	2,39	18	3	1,62	—	—	2,00*		
AgNO ₃	25	62	0,78	38	0,75	38	0,75	2	0,69	57	0,75	57	6	0,68	0,42	0,34	0,34*		
Pb(NO ₃) ₂ . . .	5	49	1,49	26	1,47	26	1,47	3	1,38	39	1,45	39	3	1,26 ³⁾	—	—	1,36*		

1) Sank nach 20 Minuten auf $E = 1,88$ D.

2) Die Anodenplatte ward mit einer braunen Schicht bedeckt.

*) Unsicher, weil man die secundären Rückbildungsprozesse nicht kennt.

Tabelle II.

Natur der Electroden	einfache Oberfläche qmm	H ₂ SO ₄ 5%				HCl 6%				NaCl 6%			
		2 Buns. geschl.		offen		2 Buns. geschl.		offen		2 Buns. geschl.		offen	
		<i>A</i>	<i>P</i>	Sec.	<i>P</i>	<i>A</i>	<i>P</i>	Sec.	<i>P</i>	<i>A</i>	<i>P</i>	Sec.	<i>P</i>
Platinirtes Platin	28,6	0,000	—	6	1,57	0,000	09	5	1,12	0,000	06	2	1,77
Blankes "	5,3	29	1,95	5	1,67	44	1,33	5	1,16	28	1,97	6	1,78
Bunsen'sche Gaskohle . .	28,0	—	—	5	1,53	—	—	10	1,38	—	—	5	2,05
Gebrauchte Lampenkohle .	2,0	—	—	5	1,48	—	—	7	1,45	—	—	10	2,02
Beisfingergpht	1,1	0,00	—	2	—	0,00	—	4	1,52	—	—	2	1,98
		117	2,14	—	1,85	158	1,78	—	—	109	2,17	—	—
		0,000	—	—	—	0,000	—	—	—	0,000	—	—	—
Alte Gaskohle	2,3	67	1,93	4	1,62	84	1,63	4	1,43	—	—	4	1,70
Neue " wie geliefert . .	8,0	20	1,94	4	1,59	—	—	—	—	—	—	—	—
" " in HCl gekocht . .	"	22	1,81	3	1,52	—	—	—	—	—	—	—	—
" " " H ₂ SO ₄ " . .	"	20	1,92	2	1,76	26	1,54	2	1,45	16	2,17	2	2,05

Tabelle III.

Electromotorische Kraft der polarisirenden Säule = 1,00 D.	1,72 D.	3,44 D.	5,16 D.	6,88 D.
Stromdichtigkeit (mm, mg, qmm) im Voltameter = —	0,00006	0,00037	0,00073	0,00112
Für H ₂ SO ₄ 5% zwischen Platinplatten, <i>P</i>	—	1,46 D.	1,95 D.	2,01 D.
Stromdichtigkeit (mm, mg, qmm) im Voltameter = 0,000 002	0,00006	0,00019	0,00043	0,00067
Für NaCl 6% zwischen Kohlenplatten, <i>P</i>	—	0,99 D.	1,34 D.	2,17 D.
	—	0,99 D.	1,34 D.	2,37 D.
	—	—	—	2,49 D.

In Tabelle I enthält die erste Columne den „Electrolyten“, der zersetzt wurde, die zweite den Procentgehalt (%) der Lösung; unter „Kohle“ sind die Werthe für Gaskohlenelectroden (einfache Oberfläche 8 qcm) angegeben, wobei A die Stromdichtigkeit (1 qmm als Einheit) an den Electroden bedeutet und P die Polarisation, berechnet nach Formel (1) p. 70. A ist berechnet nach der Formel $A = (E - P) / ((w + \gamma) \cdot O)$, wo E die electromotorische Kraft (S.-E) der primären Säule (drei, resp. zwei Bunsen), $(w + \gamma)$ der Widerstand im primären Kreise, und O die Oberfläche der Electrode (800 qmm). Ich habe die einfache Oberfläche genommen, da die Electroden das Gefäss fast vollständig ausfüllten. Auch bei Platin waren sie von einem rechteckig gebogenen Glasstab eingeraht und einander sehr nahe (8 mm) gestellt. Die Werthe der Polarisation P bei „offenem“ primären Strom sind aus demjenigen Ausschlag berechnet, der möglichst bald nach dem Oeffnen der zwei Bunsen beobachtet wurde, die dazwischen verflossene Zeit ist unter „Secunde“ angegeben.

Hierbei ist Folgendes zu bemerken. In vielen Fällen schien der Werth bei geschlossenem primären Strom der Grenzwert zu sein für die Zeit Null nach dem Oeffnen des Stromes, und daher sank die Nadel verhältnissmässig langsam und kam nicht in Schwingungen beim Unterbrechen der polarisirenden Säule, in solchen Fällen war es möglich, schon nach zwei oder drei Secunden abzulesen. In anderen gerieth die Nadel in Schwingungen, und die erste Ablesung konnte erst nach etwa fünf Secunden gemacht werden. In den Columnen 13 und 14 sind die von Hrn. Exner beobachteten, resp. berechneten Werthe. Die letzte Columne enthält die von mir berechneten Werthe unter Zugrundelegung der Verbindungswärmen von J. Thomsen¹⁾, wie sie in Richter, Anorganische Chemie, tabellarisch zusammen gestellt sind. Das Schema wonach die Berechnung geschah, war folgendes:

1) J. Thomsen, Kolbe's Journ. 11. p. 18. u. 12. 1875.

Daniell	$\text{ZnSO}_4 - \text{CuSO}_4$ 248,4 - 198,3 =	50,1	1,00 D.
H_2SO_4	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ 210,7 + 68,3 - 210,7 =	68,3	1,36 D.
HCl	HCl 39,3	39,3	1,57 D.
NaCl	$\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} - \text{NaOH}$ 96,5 + 68,3 - 111,8 =	53,0	2,12 D.
NaOH	$2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} - 2\text{NaOH}$ 223,6 + 68,3 - 223,6 =	68,3	1,36 D.
NaNO_3^*	$2\text{NaNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} - 2\text{HNO}_3 - 2\text{NaOH}$ 212,4 + 204,9 - 98,2 - 223,6 =	95,5	1,91 D.
NaJ	$\text{NaJ} + \text{H}_2\text{O} - \text{NaOH}$ 70,3 + 68,3 - 111,8 =	26,8	1,07 D.
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2^*$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} - 2\text{HNO}_3$ 82,2 + 68,3 - 98,2 =	52,3	1,04 D.
CuSO_4	$\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ 198,3 + 68,3 - 210,7 =	55,9	1,12 D.
ZnCl_2	ZnCl_2 112,8 =	112,8	2,25 D.
ZnSO_4	$\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ 248,4 + 68,4 - 270,7 =	106,0	2,12 D.
MnCl_2^*	MnCl_2 128,0 =	128,0	2,55 D.
MgSO_4^*	$\text{MgSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Mg}(\text{OH})_2$ 323,0 + 204,9 - 210,7 - 217,2 (in trockenem Zustande)	100,0	2,00 D.
AgNO_3^*	$2\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O} - 2\text{HNO}_3$ 46,6 + 68,3 - 98,2 =	8,4	0,34 D.
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} - 2\text{HNO}_3$ 97,9 + 68,3 - 98,2 =	68,0	1,36 D.

Die mit einem Stern (*) bezeichneten Werthe sind wegen der Unsicherheit über die stattfindenden secundären Processe als sehr unsicher anzusehen. Ob überhaupt und zu welchem Grade secundäre Processe die Polarisation beeinflussen, ist noch nicht vollständig bekannt.¹⁾

Tabelle II enthält die electromotorische Kraft der Polarisation für H_2SO_4 , HCl und NaCl zwischen den in der

1) Vergl. über diese Frage: Wied. Galv. 2. (2) p. 498. § 1130-1146. 1874 über primäre und secundäre Wärmeevorgänge in Zersetzungszellen.

ersten Columne angeführten Electroden; im übrigen ist sie wie Tabelle I zu verstehen.

Tabelle III gibt die Werthe der Polarisation für anwachsende Kräfte der polarisirenden Säule von 1 D. bis 4 Buns. = 6,88 D. Die erste horizontale Reihe enthält die electromotorische Kraft der primären Säule; die zweite und vierte die Stromdichtigkeit im Voltameter in magnetischem Maasse (mg, mm, qmm) berechnet wie für Tabelle I. Die dritte und fünfte Reihe geben die Werthe der Polarisation für die Electroden und die Electrolyte die in der ersten verticalen Columne angegeben sind. Bei der Angabe der Polarisation in allen den Tabellen ist Daniell gleich Eins gesetzt.

§ 7. Folgerungen.

Wenn auch, wie bekannt, im allgemeinen die Polarisation mit der Affinität zwischen den ausgeschiedenen Elementen oder Radicalen sich ändert, so sind wir doch noch nicht im Stande, sie daraus zu berechnen; wahrscheinlich weil wir nicht genau wissen, welche Processe in Betracht zu ziehen sind, und weil wir ebenso wenig ihre Wärmetönung kennen. In Tabelle I finden wir Obiges bestätigt. In den meisten Fällen ist der theoretische Werth kleiner als der beobachtete, besonders bei H_2SO_4 , und da diese beobachteten Werthe nur Grenzwerte für zwei resp. drei B. und nicht für sehr starke Ströme sind, so würde die Abweichung für letztere eine noch bedeutendere sein. Wenn in der That die Polarisation bei Platin in H_2SO_4 bloß 1,36 D. wäre, so sollte man eine ziemlich lebhaft Wasserstoffentwicklung mit zwei D. bekommen, wogegen in einem Versuch zwei D. in 17 Stunden durch etwa 15 S.-E. anstatt über 300 ccm nur 5 ccm Wasserstoff ausgeschieden.

Aus den Tabellen I und II erkennt man, dass die älteren Versuche, die die Abhängigkeit der Polarisation von der Natur der Electroden zeigen, bestätigt sind, und dass die Electroden nicht einfach als Zuleiter dienen, selbst wenn sie chemisch unverändert bleiben.

Herr Exner¹⁾ führt eine Reihe von Versuchen an, um zu beweisen, dass bei anwachsender Kraft der primären Säule die electromotorische Kraft der Polarisation bis zur sichtbaren Gasentwicklung der ersteren gleich bleibt und von diesem Punkte an constant ist. Dieses steht insofern mit der Theorie der Erhaltung der Kraft im Einklang, als Niemand behaupten will, dass eine schwächere electromotorische Kraft eine grössere allein überwinden kann. Hr. Helmholtz²⁾ hat aber für Platin gezeigt — und ich glaube, aus meinen Versuchen schliessen zu können, dass es auch für Kohle gilt —, dass eine zur Zersetzung theoretisch zu kleine electromotorische Kraft doch selbst in einer anfänglich gasfreien Zersetzungszelle einen lang anhaltenden Strom erzeugen kann, und die Electroden polarisiren, unterstützt durch die Occlusion der ausgeschiedenen Gase von den Electroden; den Vorgang vergleicht Hr. Helmholtz mit der Ladung eines Condensators mit sehr grosser Capacität. Diese That-sache spricht gegen die Theorie, dass die Werthe der Polarisation sich aus der Wärmetönung der sich abspielenden chemischen Processe berechnen lassen, indem sie den Beweis liefert, dass die Electroden sich nicht vollkommen passiv verhalten. Man muss auch aus den Tabellen I und III schliessen, dass von dem Punkte an, wo sichtbare Zersetzung eintritt, die Polarisation nicht constant bleibt, sondern bei anwachsender Kraft der primären Säule erst allmählich einen Grenzwert erreicht, da schon bei 3,4 D. die Gasentwicklung sehr stark war.³⁾ Ob der Werth $E=1,34$ D. in Tabelle III infolge electrolytischer Convection so klein ist, kann ich nicht sagen, einen anderen Grund sehe ich nicht dafür ein.

Nach der chemischen Theorie ist es unerklärlich, warum

1) F. Exner, Wied. Ann. 5. p. 388. 1878.

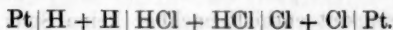
2) Helmholtz, Pogg. Ann. 150. p. 483. 1873; vergleiche auch F. A. Flemming, Phil. Mag. (5) 1. p. 142. 1876; A. Bartoli, Nuovo Cim. (3) 4. p. 92. 1878. (3) 5. p. 203. 1879.

3) Diese ist blos eine Bestätigung der früheren Ansichten über die Abhängigkeit der Polarisation von der Stromdichtigkeit; vergl. Wied. Galv. 1. p. 681. 1874.

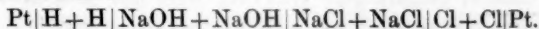
beim Schliessen des primären Stromes die Polarisation nicht sofort den entsprechenden Werth annimmt, sondern ihn erst allmählich erreicht, und wenn sie z. B. den Grenzwert für zwei Bunsen'sche Elemente im primären Strome erreicht hat, und man ein drittes einschaltet, warum sie wieder eine ziemliche Zeit braucht, bis sie den Maximalwerth, der den drei Bunsen entspricht, erreicht.

Die Curve eines solchen Versuches ist in Curve III gegeben; die Flüssigkeit war 5 procentige Kupfarnitratlösung zwischen Gaskohlenelectroden; aber jede Flüssigkeit mit jedem Electrodenpaare gab ähnliche Curven. Beim Ausschalten eines Elementes nach dem anderen sank die Polarisation, wie zu erwarten war, stufenweise in einer Curve, die der Curve III ähnlich ist, wenn sie um 180° um die Zeitaxe gedreht wird. Dieses langsame Zu- und Abnehmen ist aber sehr leicht zu erklären durch das langsame Ein- und Austreten der Gase in die Electroden und die darauf beruhende electriche Erregung derselben. Gerade wie bei der Electrolyse des Zinksulfates die Polarisation langsam ansteigt, bis die Kathode vollständig mit Zink bedeckt ist, und wir ein Smee'sches Element und die dazu gehörende Kraft haben, ebenso steigt sie bei der Electrolyse von Schwefelsäure (Wasserstoffsulfat), bis das Platin der Kathode vollständig mit Wasserstoff getränkt ist, und wir eine Pt-H-Platte als negativen Pol haben; in allen zwei Fällen ist die Anode in ähnlicher Weise mit Sauerstoff getränkt.

Dass Lösungen von HCl und NaCl zwischen Platin-electroden z. B., verschiedene Werthe der Polarisation geben, während dieselben Gase an den Electroden auftreten, was Hr. Exner als einen Grund gegen die Contacttheorie betrachtet, ist einfach zu begreifen; einmal haben wir die Reihe:



das andere mal:



Dass diese zwei Reihen nicht denselben Werth geben, ist zu erwarten. In Beziehung hierauf wurde jedoch folgender Versuch angestellt.

In jedes von zwei durch ein an den Enden mit Pergamentpapier verschlossenes U-rohr verbundenen Gefässen *A* und *B* tauchte eine blanke Platinplatte. Diese Combination, durchaus mit 6 procentiger Kochsalzlösung gefüllt, gab als Plattenunterschied $E_0 = 0,03$ D. (electromotorische Kräfte von *A* + nach *B* — in der Flüssigkeit sind positiv genommen) und wenn *A* 5procentige Natronlauge enthielt, war im Anfang $E = 0,39$ D. sank aber in 15 Minuten auf $E = 0,32$ D., eine Kraft, die den oben erwähnten Unterschied mindestens theilweise erklären würde. Wenn jetzt *U* und *B* mit 6 procentiger Salzsäure gefüllt wurden, wurde die electromotorische Kraft der Reihe $\text{Pt}|\text{NaOH} + \text{NaOH}|\text{HCl} + \text{HCl}|\text{Pt}$, $E = 0,66$ D. gefunden. Aus diesem Versuche ist es klar, dass die um die Kathode sich bildende Natronlauge keine unwesentliche Rolle spielt, und weiter, wenn diese Combination als Voltameter gebraucht würde, zeigte sich die Polarisation vollkommen gleich, ob Kochsalzlösung sich in allen drei Gefässen befindet, oder ob das die Kathode enthaltende Gefäss mit Natronlauge gefüllt wird. Ein chemischer Process und eine Wärmetönung für $\text{NaOH}|\text{NaCl} = 0,39$ D. ist nicht vorhanden. Es ist aber keineswegs eine neue Thatsache, dass verschiedene Lösungen¹⁾ und verschiedene Concentrationen²⁾ derselben Lösung durch ihren Contact einen Potentialunterschied hervorrufen. In der That stimmt mein corrigirter Werth für 5procentiges NaCl gegen 24,5procentiges NaCl $E = 0,11$ D. mit dem auf meine Procentlösungen reducirten Werthe von Hrn. Kittler³⁾ $E = 0,10$ D. befriedigend überein.

Bei der Electrolyse von vielen Salzen muss der begleitende secundäre Process ein ziemlich complicirter sein; in einer Bleinitratlösung z. B. bedeckt sich die Anode mit einer dunkel perlmutterartig glänzenden Schicht. Bei der Electrolyse von MnCl_2 -Lösung entwickelte sich kein Chlorgas, und die Flüssigkeit enthielt nachher keine Spur von freiem Chlor; die Anode hatte sich aber mit einer dunkelbraunen

1) Ayrton and Perry, Trans. Roy. Soc. 1. p. 34. 1880.

2) Helmholtz, Wied. Ann. 3. p. 201. 1878; F. Moser, ibid. p. 216. und 3).

3) E. Kittler, Wied. Ann. 12. p. 577. 1881.

Schicht überzogen, die weder in Wasser, Schwefelsäure, noch in verdünnter Salzsäure löslich war, die aber in concentrirter Salzsäure sich zu einer braunrothen Lösung auflöst, die sofort in MnCl_2 und Chlor sich zersetzte; das nascirende Chlor hat sich dem MnCl_2 einfach hinzuaddirt und dabei vermuthlich ein chlorreicheres Manganchlorid gebildet.

Schluss.

Als allgemeines Resultat dieser Arbeit will ich nun zum Schluss folgende Sätze anführen.

1. Die bis jetzt geltende Ansicht über die Aenderungen der electromotorischen Kraft des Smee'schen Elementes, welche dieselben auf Wirkungen der Polarisation zurückführt, muss noch als die richtige angesehen werden.

2. Die electromotorische Kraft der Polarisation ist keineswegs von der Natur der Electroden unabhängig.

3. Wir sind nicht im Stande, die Polarisation aus der Wärmetönung zu berechnen.

4. Die electromotorische Kraft der Polarisation lässt sich über diejenige, die zur sichtbaren Zersetzung nöthig ist, bedeutend steigern, und die früheren Ansichten hierüber sind bestätigt.¹⁾

In einer höchst interessanten Arbeit von Hrn. Adolfo Bartoli²⁾ über galvanische Polarisation verfährt der Verf. der Art, dass er einen sehr starken Strom (400 Zink-Kohle Elemente) durch eine sehr kurze Zeit (z. B. 0,004 Secunden) durch das Voltameter schliesst, unmittelbar darauf aus dem ersten Ausschlag der Galvanometernadel die Polarisation bestimmt und ihre Abhängigkeit von der hindurchgegangenen Electricitätsmenge untersucht. Wenn auch die Versuche selbst nicht bis zu dem Grenzwerthe der Polarisation gehen, so kommt dieser Werth doch als constanter Factor in dem von Hrn. Bartoli aufgestellten Gesetz vor. Danach findet er als Grenzwerthe der Polarisation für:

1) Vergl. Wied. Galv. 1. p. 681. 1874.

2) Adolfo Bartoli, Il Nuovo Cim. (3) 7. p. 234. 1880.
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XVI.

Platin und	H ₂ O	HCl	HBr	HJ
	2,00 D.	1,30 D.	0,94 D.	0,58 D.
Die aus der Wärmetönung berechneten Werthe sind:				
	1,36 D.	1,57 D.	1,13 D.	0,52 D.

Wie man sieht, weichen seine Werthe nicht beträchtlich von denjenigen in der Tabelle I ab, aber sehr bedeutend von den theoretischen Werthen, sodass auch unter diesen Umständen die beobachteten Werthe nicht mit den berechneten übereinstimmen.

Vor kurzer Zeit hatte ich eine Kritik über einige Beweise von Hrn. Exner¹⁾ zur Publication fertig, dieselbe unterblieb jedoch, da zur gleichen Zeit bereits von Hrn. V. A. Julius²⁾ und Hrn. F. Schultze-Berge³⁾ ähnliche Kritiken publicirt worden sind. Da aber Hr. Exner⁴⁾ in seiner Antwort auf jene Kritiken deren Einwände weder widerlegt, noch anerkennt, sondern, merkwürdiger Weise auch jetzt noch, nachdem er darauf aufmerksam gemacht wurde, die Unrichtigkeit seiner Beweise nicht zugibt, möchte ich mir erlauben, einige Beispiele seiner Beweismethode anzuführen.

„Versuch I (p. 1222)⁵⁾. Es wurden zwei Bleche aus Zink und Kupfer jedes von circa 4600 qcm Oberfläche isolirt aufgestellt; verbindet man das eine oder das andere, nachdem es zur Erde abgeleitet war, mit dem Electrometer, so erhält man absolut keinen Ausschlag.“

Der Nullpunkt wurde durch directe Verbindung der Electrometernadel, die von Aluminium war, mit der Gas- oder Wasserleitung gefunden, d. h. die Gleichung $V_0 + M_0 | Al = 0$ als Grundsatz angenommen, wo V_0 das Potential und M_0 das Material des Leitungsrohres bedeutet. Somit erhalten wir aus dem obigen Versuche:

$$V_0 + M_0 | Cu + Cu | Al = 0 = V_0 + M_0 | Zn + Zn | Al$$

1) F. Exner, Wien. Ber. 81. p. 1220. 1880.

2) V. A. Julius, Wied. Ann. 13. p. 276. 1881.

3) F. Schultze-Berge, Wied. Ann. 12. p. 293 u. 319. 1880.

4) F. Exner, Wien. Ber. 84. p. 538. 1881.

5) F. Exner, Wien. Ber. 81. p. 1220. 1881.

Hieraus ergibt sich nach dem Spannungsgesetze nichts als:

$$V_0 + M_0 | Al = 0,$$

die Nadel zeigte natürlich keinen Ausschlag weil sie dasjenige Potential besass, das wir Null genannt haben, und der Versuch ist bloß eine Bestätigung des Spannungsgesetzes.

Und wieder (p. 1223). „Es wurde das Kupferblech mit dem Cu-Pole eines Daniell'schen Elementes verbunden und dessen Zn-Pol zur Erde geleitet. Trennt man nun das Kupfer vom Elemente und bringt es ans Electrometer, so erhält man einen Ausschlag von 27 Scalenth. Wurde das Kupferblech statt mit dem Cu mit dem Zn des Daniell verbunden, so ergab sich nachher am Electrometer der Ausschlag - 27 Scalenth. Daraus folgt, wenn man die bisherige Anschauung und Schreibweise der Contacttheorie beibehält:

$$\begin{aligned} Zn | F + F | Cu &= - Cu | F - F | Zn - Zn | Cu \\ \text{oder } Zn | Cu &= 0, \end{aligned}$$

wenn man für die Flüssigkeit des Elementes einfach den Buchstaben F setzt, und die Wechselwirkung der beiden Flüssigkeiten auf einander, wie üblich, vernachlässigt.“ Das ist aber ein unrichtiger Ansatz. Wenn wir die von Hrn. Exner in diesen Reihen vernachlässigten Glieder in Betracht ziehen so erhalten wir vielmehr nach unserer Schreibweise:

$$\begin{aligned} V_0 + M_0 | Zn + Zn | F + F | Cu + Cu | Al &= \\ - V_0 - M_0 | Cu - Cu | F - F | Zn - Zn | Cu - Cu | Al, \end{aligned}$$

somit wieder nichts als die alte Beziehung:

$$V_0 + M_0 | Al = 0.$$

Aus „Versuch II“ (p. 1227) erhält der Verfasser die Gleichung:

$$E | Zn + Zn | Al = 0$$

und sagt darauf:

„Diese Gleichung würde offenbar noch bestehen, wenn die Nadel des Electrometers aus irgend einem anderen Metalle gemacht wäre als aus Aluminium, denn auch ein solches Instrument wurde caeteris paribus für das doppelte Potential den doppelten Ausschlag geben. Es würde also neben der Gleichung:

$$(2) \quad E | Zn + Zn | Al = 0$$

auch noch für ein Instrument, dessen Nadel z. B. aus Kupfer bestände die, Gleichung gelten:

$$E|Zn + Zn|Cu = 0,$$

was nur möglich ist, wenn die einzelnen Werthe gleich 0 sind.“

„Da übrigens die Contacttheorie, wie oben gesagt wurde die Erde als einen Körper der Spannungsreihe betrachten muss, so folgt aus 2) auch $E|Al = 0$, und wenn die Spannung zwischen Erde und Aluminium Null ist, dann ist sie es offenbar für jedes andere Metall, z. B. für Zink; dann folgt aus 1) $[Cu|Zn = E|Zn + Cu|Al]$, eine Gleichung, die 2) unmittelbar vorausgeht in ihrer Ableitung von „Versuch II“] aber, dass $Cu|Zn = Cu|Al$ ist, mit anderen Worten, dass es eine Contactelectricität nicht gibt.“ Dieser Schluss ist gerade so unrichtig wie der obige, denn wie erwähnt, muss $E|Al = 0$ sein, oder, da E durch $V_0 + M_0|$ zu ersetzen ist, $V_0 + M_0|Al = 0$ gesetzt werden, da ja der Verf. dieses Potential als Null anfangs angenommen hat; danach liefert auch dieser Versuch lediglich einen Beweis des Volta'schen Spannungsgesetzes.

Es möge auch der Vollständigkeit wegen ein Beispiel derjenigen Versuche, die mit Benutzung eines Condensators gemacht wurden, angeführt werden.

Versuch III. „Eine Zink- und eine Kupferplatte bildeten in bestimmter, und während des ganzen Versuchs constanter Distanz von einander einen Luftcondensator. Es wurde die Electrometernadel mit dem Kupfer verbunden, dieses zur Erde geleitet und gleichzeitig der Condensator in sich metallisch geschlossen. Dadurch ist derselbe geladen,“ [Danach wurden alle Verbindungen unterbrochen.]

„Es wurde nun der Kupferpol eines Daniell'schen Elementes zur Erde geleitet und dessen Zink mit der übrigens isolirten Zinkplatte des Condensators verbunden. Dadurch ändert sich das Potential des letzteren und somit auch das der Kupferplatte; das Electrometer zeigte infolge dessen einen Ausschlag von -20 Scalenth. Nun wurde das Element entfernt und der Condensator wieder wie anfangs hergerichtet, d. h. ohne an der Plattendistanz zu ändern, durch directe

Schliessung unter gleichzeitiger Ableitung geladen. Es wurde jetzt die Zinkplatte mit dem Electrometer verbunden, die Ruhelage ist natürlich genau dieselbe wie bei Verbindung mit Kupfer. Während nun wieder der Kupferpol des Daniell zur Erde geleitet war, wurde sein Zinkpol mit dem Kupfer des Condensators verbunden, das Electrometer gab -20 Scalenth. Da die Ausschläge in beiden Fällen gleich waren, so waren es auch die Potentialänderungen, und man erhält somit nach der Contacttheorie, wenn wir den Ausschlag mit A bezeichnen:

$$E | \text{Cu} + \text{Cu} | \text{F} + \text{F} | \text{Zn} = A$$

und aus der zweiten Beobachtung:

$$E | \text{Cu} + \text{Cu} | \text{F} + \text{F} | \text{Zn} + \text{Zn} | \text{Cu} = A$$

oder

$$\text{Zn} | \text{Cu} = 0.$$

Was diesen Versuch betrifft, so haben wir Folgendes. Nennen wir die Bindungszahl des Condensators K , so finden wir als Potential der Zinkplatte bei der „Ladung“ des Condensators:

$$(1) \quad V_0 + M_0 | \text{Zn} = P_z$$

und das der Kupferplatte

$$(2) \quad V_0 + M_0 | \text{Cu} = P_c.$$

Als der Zinkpol mit der Zinkplatte verbunden war, hatte letztere das Potential:

$$(3) \quad V_0 + M_0 | \text{Cu} + \text{Cu} | \text{F} + \text{F} | \text{Zn} = P_{zn}.$$

Wenn wir jetzt (1) von (3) abziehen, so erhalten wir die durch Einschaltung des Daniell bewirkte Erhöhung des Potentials der Zinkplatte:

$$(4) \left\{ \begin{aligned} -M_0 | \text{Zn} + M_0 | \text{Cu} + \text{Cu} | \text{F} + \text{F} | \text{Zn} &= \text{Zn} | \text{Cu} + \text{Cu} | \text{F} + \text{F} | \text{Zn} \\ &= \Delta P_z = \text{Daniell.} \end{aligned} \right.$$

wenn wir (4) mit K multipliciren, so erhalten wir die Potentialerhöhung der Kupferplatte:

$$(5) \quad K(\text{Zn} | \text{Cu} + \text{Cu} | \text{F} + \text{F} | \text{Zn}) = \Delta P_c.$$

addiren wir zu (5) das ursprüngliche Potential der Kupferplatte (2), so haben wir als jetziges Potential der Kupferplatte:

$$(6) \quad K(\text{Zn} | \text{Cu} + \text{Cu} | \text{F} + \text{F} | \text{Zn}) + V_0 + M_0 | \text{Cu} = P_{cu}.$$

Um das Potential der Nadel zu bekommen, müssen wir noch den Contact $\text{Cu}|\text{Al}$ (zwischen Condensatorplatte und Nadel) zu (6) addiren, so bekommen wir:

$$(I) \quad K(\text{Zn}|\text{Cu}+\text{Cu}|F+F|\text{Zn})+V_0+M_0|\text{Cu}+\text{Cu}|\text{Al}=P_n.$$

In ganz analoger Weise erhalten wir, wenn der Zinkpol des Elementes mit der Kupferplatte des Condensators verbunden ist, als Potential der Nadel:

$$(II) \quad K(\text{Zn}|\text{Cu}+\text{Cu}|F+F|\text{Zn})+V_0+M_0|\text{Zn}+\text{Zn}|\text{Al}=P'_n.$$

Da nach dem Versuch $P'_n = P_n$ ist, so beweist derselbe blos:

$$M_0|\text{Zn}+\text{Zn}|\text{Al} = M_0|\text{Cu}+\text{Cu}|\text{Al},$$

was nach dem Volta'schen Spannungsgesetze niemand bezweifeln wird.

Da die anderen Versuche, die Hr. Exner anführt, um zu beweisen, dass es keine Contactelectricität gibt, den obigen angeführten vollkommen ähnlich sind, dürften diese Beispiele genügen, um zu zeigen, dass jene Versuche lediglich die Gültigkeit des Volta'schen Spannungsgesetzes beweisen, und dass ihre Erklärung nach der Contacttheorie keinerlei Schwierigkeiten bietet.

Physik. Inst. d. Universität Würzburg, Febr. 1882.

IV. *Theorie der circular und elliptisch polarisirenden Mittel; von E. Ketteler.*

(Hierzu Taf. II Fig. 1 u. 2.)

Die circular polarisirenden gewöhnlichen Mittel. — Die magnetischen Mittel. — Die elliptisch polarisirenden krystallisirten Mittel. — Drehung der Polarisationsebene und Depolarisation. — Circulare Reflexion und Refraction.

Die circular und elliptisch polarisirenden Medien sind bekanntlich doppelt brechende Mittel, in welchen die beständigen Schwingungen Kreise oder Ellipsen sind, und in welchen die Fortpflanzungsgeschwindigkeit (und Extinction) von dem Sinne der Rotationsrichtung abhängt. Bei den hierher gehörigen Dämpfen, Flüssigkeiten, erstarrten Lösungen und

regulären Krystallen¹⁾ verhalten sich alle Richtungen gleich. Werden dagegen an sich isotrope Mittel durch electriche oder magnetische Kräfte in den Zustand der circular polarisirenden übergeführt, so nimmt die Differenz der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der beiden entgegengesetzt rotirenden Strahlen von der Axenrichtung, für welche sie im Maximum ist, mit dem Cosinus des Neigungswinkels ab. Während endlich bei den genannten beiden Classen von Mitteln die Schwingungen stets genau kreisförmig sind, geht in gewissen Krystallen des hexagonalen und quadratischen Systems die circulare Polarisation der Axenrichtung durch immer flacher werdende Ellipsen continuirlich in die lineare über. Senkrecht zur Axe verhalten sich also die magnetisch circular polarisirenden Mittel wie gewöhnliche isotrope, die eben erwähnten Krystalle wie gewöhnliche optisch einaxige Mittel.

Schon die ältere Theorie, die den Einfluss der Aether- und der Körpertheilchen durch eine einzige Differentialgleichung darzustellen suchte, hat die in Rede stehenden Mittel vielfach behandelt. Seit zuerst Mac Cullagh²⁾ die Bewegungsgleichungen der gewöhnlichen Mittel durch Aufnahme gewisser partieller Differentialquotienten der Ausschlagscomponenten nach den Coordinatenrichtungen zu verallgemeinern und dadurch in der That den unsymmetrischen Mitteln anzupassen wusste, haben fast alle späteren mathematischen Arbeiten diese Glieder im wesentlichen beibehalten. Die Mittel der zweiten Classe sind insbesondere von C. Neumann³⁾ und Maxwell⁴⁾, die der dritten Classe von Cauchy⁵⁾, Clebsch⁶⁾ und v. Lang⁷⁾ theoretisch untersucht worden.

1) Vgl. Landolt, Optisches Drehungsvermögen. Braunsch. 1879.

2) Mac Cullagh, Pogg. Ann. Ergbd. 2. p. 425.

3) C. Neumann, Magnetische Drehung der Polarisationsebene. Halle 1863.

4) Maxwell, A Treatise on Electricity and Magnetism. 2. p. 400. Oxford 1873.

5) Cauchy, Compt. rend. 15. p. 1082.

6) Clebsch, Crelle's Journ. 57. p. 319.

7) v. Lang, Pogg. Ann. 119. p. 74. 1863 u. Ergbd. 8. p. 608. 1878.

Endlich möge erwähnt werden, dass Sohncke¹⁾ auf Grund seiner Theorie der Reusch'schen Glimmercombinationen geneigt ist, die Constitution z. B. des Quarzgefüges mit der dieser letzteren zu identificiren, während Ch. Briot²⁾ schon mit der allgemeineren Vorstellung einer schraubenförmigen Anordnung der Molecularbestandtheile auszukommen vermeint.

Unleugbar sind die Differentialquotienten Mac Culagh's mit den neueren Anschauungen über die Wechselwirkung der Körper- und Aethertheilchen nicht recht in Einklang zu bringen, sofern sie in die Integralgleichungen ein diesen gänzlich fremdes Glied, die sogenannte innere Wellenlänge, einführen. Es war daher ein glücklicher Gedanke Hrn. Lommel's³⁾, welcher diesen Gegenstand vor kurzem neu bearbeitet hat, die Differentialquotienten nach den Coordinaten durch solche nach der Zeit zu ersetzen. Es kommt das nämlich darauf hinaus, den Widerstand, den die Körpertheilchen ihrer Drehung entgegensetzen, von dem Sinne der Drehung abhängig zu machen. Diese Annahme, welche in der That namentlich für die circular polarisirenden gewöhnlichen Mittel von der Erfahrung stark begünstigt scheint, ist übrigens nicht gerade die einzige, die hier zum Ziele führt. Man könnte nämlich statt der ungleichen Reibungskräfte wohl auch Molecularkräfte einführen, die in ähnlicher Weise je nach dem Sinne der Drehung verschieden wirken.

Während sich Hr. Lommel auf die beiden ersten Classen der Mittel beschränkt, werden wir auch die dritte hinzuziehen. Im übrigen soll die Behandlung nach einzelnen Richtungen etwas vollständiger durchgeführt werden, und sofern sie selbstverständlich an die von mir aufgestellten dioptrischen Grundgesetze anknüpfen wird, werden wir insbesondere über den Zusammenhang zwischen Rotation der Polarisationsebene und Absorption einige merkwürdig einfache Sätze gewinnen, welche die Lommel'sche Theorie nicht abzuleiten vermag.

1) Sohncke, Pogg. Ann. Ergbd. 8. p. 16. 1878.

2) Briot, Essais sur la théorie math. de la lumière. Paris 1864.

3) Lommel, Wied. Ann. 14. p. 523. 1881.

1. Die circular polarisirenden gewöhnlichen Mittel.

Sofern in ihnen jede Richtung gleichen Werth hat, möge der Einfachheit wegen die Z-Axe des vorausgesetzten Coordinatensystemes mit dem Strahle selbst zusammenfallen. Alsdann gelten unseren früheren Entwicklungen zufolge zwei Systeme von Differentialgleichungen.

Das Gesetz der Verwandlung der Schwingungsarbeit des Aethers wird dargestellt durch die beiden Gleichungen:

$$(I) \quad \left\{ \begin{array}{l} m \frac{d^2 \xi}{dt^2} \delta s + \sum m' \frac{d^2 \xi'}{dt'^2} \delta s' = e \left(\frac{d^2 \xi}{dx^2} + \frac{d^2 \xi}{dy^2} \right) \delta s, \\ m \frac{d^2 \eta}{dt^2} \delta s + \sum m' \frac{d^2 \eta'}{dt'^2} \delta s' = e \left(\frac{d^2 \eta}{dx^2} + \frac{d^2 \eta}{dy^2} \right) \delta s. \end{array} \right.$$

Das Gesetz der Verwandlung der Schwingungsarbeit der Molecularkräfte der Körpertheilchen verlangt diesmal für jede einzelne Molecularqualität, und zwar im allgemeinsten Falle:

$$(II) \quad \left\{ \begin{array}{l} m \frac{d^2 \xi}{dt^2} \delta \xi + m' \frac{d^2 \xi'}{dt'^2} \delta \xi' = - \left(\kappa \xi' + \gamma \frac{d\xi'}{dt} \right) \delta \xi' - \left(\mathfrak{f} \eta' + g \frac{d\eta'}{dt} \right) \delta \xi', \\ m \frac{d^2 \eta}{dt^2} \delta \xi + m' \frac{d^2 \eta'}{dt'^2} \delta \xi' = - \left(\kappa \eta' + \gamma \frac{d\eta'}{dt} \right) \delta \xi' + \left(\mathfrak{f} \xi' + g \frac{d\xi'}{dt} \right) \delta \xi'. \end{array} \right.$$

.

Darin bedeuten wie früher ξ , η ; ξ' , η' die Schwingungscomponenten der Aether- und Körpertheilchen, m , m' ihre Massen und t die laufende Zeit. Die Grössen e ; κ , γ ; \mathfrak{f} , g sind Constanten, endlich bedeuten δs , $\delta s'$ und $\delta \xi$, $\delta \xi'$ kleine Verrückungen, deren respective Verhältnisse als für das Mittel charakteristisch als gleichfalls gegeben vorausgesetzt werden.

Nur die vier, die Constanten \mathfrak{f} , g enthaltenden Glieder sind neu hinzugetreten, sodass demnach für $\mathfrak{f} = g = 0$ das circular polarisirende Mittel in ein gewöhnliches übergeht. Ob mit diesem Uebergange eine gleichzeitige Aenderung der Verhältnisse $\delta s'/\delta s$, $\delta \xi'/\delta \xi$ verbunden sein würde, kann fuglich im Folgenden dahingestellt bleiben.

Um vorstehende Gleichungen zu integriren, beschränken

wir uns auf den einfachen Fall, dass das von aussen her in das Mittel gelangende Licht unter senkrechter Incidenz eintritt. Verstehen wir demgemäss wieder unter a, b die der Schwingungsdauer T , resp. der ihr proportionalen äusseren Wellenlänge $\lambda (= VT)$ sich zuordnenden Hauptrefraktions- und Hauptextinctionscoefficienten, so machen wir bezüglich der Schwingungscomponenten den elliptischen Schwingungen entsprechenden Ansatz:

$$(III) \quad \left\{ \begin{array}{l} \xi = \mathfrak{A}_x e^{\frac{2\pi}{\lambda} b z} \cos \left[2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{az}{\lambda} \right) \right], \\ \xi' = \mathfrak{A}'_x e^{\frac{2\pi}{\lambda} b z} \cos \left[2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{az}{\lambda} \right) - \Delta_x \right], \\ \eta = \mathfrak{A}_y e^{\frac{2\pi}{\lambda} b z} \sin \left[2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{az}{\lambda} \right) \right], \\ \eta' = \mathfrak{A}'_y e^{\frac{2\pi}{\lambda} b z} \sin \left[2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{az}{\lambda} \right) - \Delta_y \right], \end{array} \right.$$

worin die Amplituden $\mathfrak{A}, \mathfrak{A}'$ und ebenso die Phasenunterschiede Δ nach den bezüglichlichen Axen unterschieden sind.

Substituiren wir diese Ausdrücke zunächst in Gleichungen (I) und beachten zugleich die Beziehung:

$$c = m V^2,$$

so gehen letztere dadurch über in:

$$\begin{aligned} m \mathfrak{A}_x \delta s \cos \varphi + \Sigma m' \mathfrak{A}'_x \delta s' \cos (\varphi - \Delta_x) &= \\ m \mathfrak{A}_x \delta s [(a^2 - b^2) \cos \varphi + 2ab \sin \varphi], \\ m \mathfrak{A}_y \delta s \sin \varphi + \Sigma m' \mathfrak{A}'_y \delta s' \sin (\varphi - \Delta_y) &= \\ m \mathfrak{A}_y \delta s [(a^2 - b^2) \sin \varphi - 2ab \cos \varphi], \end{aligned}$$

wo abkürzungsweise die Phase der Aethertheilchen durch φ bezeichnet ist. Durch Eliminiren derselben, d. h. durch Nullsetzen des Gesamtfactors von $\cos \varphi$ und von $\sin \varphi$ zerfällt dann jede dieser Gleichungen in zwei einzelne. Die obere gibt:

$$(1a) \quad a^2 - b^2 - 1 = \frac{\Sigma m' \mathfrak{A}'_x \cos \Delta_x \delta s'}{m \mathfrak{A}_x \delta s}, \quad 2ab = \frac{\Sigma m' \mathfrak{A}'_x \sin \Delta_x \delta s'}{m \mathfrak{A}_x \delta s},$$

und entsprechend die untere:

$$(1b) \quad a^2 - b^2 - 1 = \frac{\Sigma m' \mathfrak{A}'_y \cos \Delta_y \delta s'}{m \mathfrak{A}_y \delta s}, \quad 2ab = \frac{\Sigma m' \mathfrak{A}'_y \sin \Delta_y \delta s'}{m \mathfrak{A}_y \delta s}.$$

Diese vier Bedingungen müssen also erfüllt sein, damit die Ausdrücke (III) die Differentialgleichungen (I) befriedigen. Sollen dieselben aber nebeneinander bestehen können, so schliessen sie nothwendig, und zwar für jede einzelne Molecularqualität das System der beiden folgenden in sich ein:

$$(2) \quad \Delta_x = \Delta_y, \quad \frac{\mathcal{U}'_x}{\mathcal{U}_x} = \frac{\mathcal{U}'_y}{\mathcal{U}_y},$$

Beziehungen, welche freilich aus der Symmetrie auch direct hätten erschlossen werden können.

Es beschreiben also hiernach Aether- und Körpertheilchen in demselben Sinne confocale Ellipsen.

Nunmehr fassen sich die vier vorstehenden Gleichungen zusammen in:

$$(3) \quad a^2 - b^2 - 1 = \frac{\sum m' \mathcal{U}' \cos \Delta \delta s'}{m \mathcal{U} \delta s}, \quad 2ab = \frac{\sum m' \mathcal{U}' \sin \Delta \delta s'}{m \mathcal{U} \delta s}.$$

Die näheren Bestimmungsstücke der beschriebenen Ellipsen gewährt die analoge Behandlung der Gleichungen (II).

Wir werden dieselben sofort specialisiren, sie nämlich erstens unter der Annahme $\mathfrak{k} = 0$ und zweitens unter der Annahme $g = 0$ nacheinander integriren.

Erste Annahme. Setzt man $\mathfrak{k} = 0$, so erhält man durch Substitution der Ausdrücke (III):

$$\begin{aligned} m \mathcal{U}_x \delta \mathfrak{s} \cos \varphi + m' \mathcal{U}'_x \delta \mathfrak{s}' \cos (\varphi - \Delta) = \\ m' \mathcal{U}'_x \delta \mathfrak{s}' \left[\frac{T^2}{T_m^2} \cos (\varphi - \Delta) - G \frac{T}{T_m} \sin (\varphi - \Delta) \right] \\ + m' \mathcal{U}'_y \delta \mathfrak{s}' F \frac{T}{T_m} \cos (\varphi - \Delta), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} m \mathcal{U}_y \delta \mathfrak{s} \sin \varphi + m' \mathcal{U}'_y \delta \mathfrak{s}' \sin (\varphi - \Delta) = \\ m' \mathcal{U}'_y \delta \mathfrak{s}' \left[\frac{T^2}{T_m^2} \sin (\varphi - \Delta) + G \frac{T}{T_m} \cos (\varphi - \Delta) \right] \\ + m' \mathcal{U}'_x \delta \mathfrak{s}' F \frac{T}{T_m} \sin (\varphi - \Delta), \end{aligned}$$

sofern zugleich von der ersten der Gleichungen (2) Anwendung gemacht und abkürzungsweise:

$$(4) \quad \alpha = \frac{4\pi^2 m'}{T_m^2}, \quad \gamma = G \frac{2\pi m'}{T_m}, \quad \mathfrak{g} = F \frac{2\pi m'}{T_m}$$

geschrieben wird. Durch Eliminirung von φ zerfallen sodann die vorstehenden Bedingungsgleichungen in die vier folgenden:

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} m \mathcal{U}_x \delta \bar{s} + m' \mathcal{U}_x \cos \Delta \delta \bar{s}' = \\ m' \mathcal{U}_x \delta \bar{s}' \left(\frac{T^2}{T_m^2} \cos \Delta + G \frac{T}{T_m} \sin \Delta \right) + m' \mathcal{U}_y \delta \bar{s}' F \frac{T}{T_m} \cos \Delta, \\ m' \mathcal{U}_x \sin \Delta \delta \bar{s}' = \\ m' \mathcal{U}_x \delta \bar{s}' \left(\frac{T^2}{T_m^2} \sin \Delta - G \frac{T}{T_m} \cos \Delta \right) + m' \mathcal{U}_y \delta \bar{s}' F \frac{T}{T_m} \sin \Delta, \\ m \mathcal{U}_y \delta \bar{s} + m' \mathcal{U}_y \cos \Delta \delta \bar{s}' = \\ m' \mathcal{U}_y \delta \bar{s}' \left(\frac{T^2}{T_m^2} \cos \Delta + G \frac{T}{T_m} \sin \Delta \right) + m' \mathcal{U}_x \delta \bar{s}' F \frac{T}{T_m} \cos \Delta, \\ m' \mathcal{U}_y \sin \Delta \delta \bar{s}' = \\ m' \mathcal{U}_y \delta \bar{s}' \left(\frac{T^2}{T_m^2} \sin \Delta - G \frac{T}{T_m} \cos \Delta \right) + m' \mathcal{U}_x \delta \bar{s}' F \frac{T}{T_m} \sin \Delta, \end{array} \right.$$

Man multiplicire jetzt die erste derselben mit $\cos \Delta$, die zweite mit $\sin \Delta$ und addire, dann kommt:

$$m \mathcal{U}_x \cos \Delta \delta \bar{s} = m' \mathcal{U}_x \delta \bar{s}' \left(\frac{T^2}{T_m^2} - 1 \right) + m' \mathcal{U}_y \delta \bar{s}' F \frac{T}{T_m}.$$

Multiplicirt man dagegen die erste mit $\sin \Delta$, die zweite mit $\cos \Delta$ und subtrahirt, so erhält man:

$$m \mathcal{U}_x \sin \Delta \delta \bar{s} = m' \mathcal{U}_x \delta \bar{s}' G \frac{T}{T_m}.$$

Die analoge Behandlung der dritten und vierten der Gleichungen (5) führt ebenso zu:

$$m \mathcal{U}_y \cos \Delta \delta \bar{s} = m' \mathcal{U}_y \delta \bar{s}' \left(\frac{T^2}{T_m^2} - 1 \right) + m' \mathcal{U}_x \delta \bar{s}' F \frac{T}{T_m},$$

und:
$$m \mathcal{U}_y \sin \Delta \delta \bar{s} = m' \mathcal{U}_y \delta \bar{s}' G \frac{T}{T_m}.$$

Damit aber diese letzten vier Bedingungen neben einander bestehen können, dazu ist in Anbetracht der zweiten der Gleichungen (2) nur nöthig, dass man setzt:

$$(6) \quad \frac{\mathcal{U}_y}{\mathcal{U}_x} = \frac{\mathcal{U}_x'}{\mathcal{U}_y'}.$$

Aus Gleichungen (2) und (6) zieht man:

$$(7) \quad \mathcal{U}_y = \pm \mathcal{U}_x', \quad \mathcal{U}_y' = \pm \mathcal{U}_x,$$

sodass also die von Körper- und Aethertheilchen beschriebenen Ellipsen Kreise sind, die entweder in der einen oder in der anderen Richtung durchlaufen werden.

Fassen wir demnach die vier obigen Gleichungen in die beiden folgenden zusammen:

$$(8) \quad \begin{cases} m\mathcal{A} \cos \Delta \delta \mathfrak{s} = m'\mathcal{A}' \delta \mathfrak{s}' \left(\frac{\lambda^2}{\lambda_m^2} - 1 \pm F \frac{\lambda}{\lambda_m} \right), \\ m\mathcal{A} \sin \Delta \delta \mathfrak{s} = m'\mathcal{A}' \delta \mathfrak{s}' G \frac{\lambda}{\lambda_m}, \end{cases}$$

worin noch die Schwingungsdauern durch die proportionalen Wellenlängen ersetzt sind, so erhält man durch Quadriren und Addiren, resp. durch Division:

$$(9) \quad \begin{cases} \frac{m'\mathcal{A}' \delta \mathfrak{s}'}{m\mathcal{A} \delta \mathfrak{s}} = \frac{\lambda_m^2}{V(\lambda^2 - \lambda_m^2 \pm f\lambda)^2 + g^2 \lambda^2}, \\ \operatorname{tg} \Delta = \frac{g\lambda}{\lambda^2 - \lambda_m^2 \pm f\lambda}, \end{cases}$$

Ausdrücke, in welchen $g = G\lambda_m$, $f = F\lambda_m$ neue Constanten sind. Aus dem letzteren ergibt sich:

$$\cos \Delta = \frac{\lambda^2 - \lambda_m^2 \pm f\lambda}{V(\lambda^2 - \lambda_m^2 \pm f\lambda)^2 + g^2 \lambda^2}, \quad \sin \Delta = \frac{g\lambda}{V(\lambda^2 - \lambda_m^2 \pm f\lambda)^2 + g^2 \lambda^2}.$$

Und durch Verbindung derselben mit den Gleichungen (3) und (9) erhält man für die Abhängigkeit der Refractions- und Extinctionscoefficienten a , b von der Wellenlänge λ die wichtigen Beziehungen:

$$(10) \quad \begin{cases} a^2 - b^2 - 1 = \sum \frac{\mathfrak{D}(\lambda^2 - \lambda_m^2 \pm f\lambda)}{(\lambda^2 - \lambda_m^2 \pm f\lambda)^2 + g^2 \lambda^2}, \\ 2ab = \sum \frac{\mathfrak{D}g\lambda}{(\lambda^2 - \lambda_m^2 \pm f\lambda)^2 + g^2 \lambda^2}. \end{cases}$$

Wie früher, werde nämlich auch diesmal der Quotient:

$$(11) \quad \frac{\delta a'}{\delta s'} : \frac{\delta b'}{\delta s} = D = \frac{\mathfrak{D}}{\lambda_m^3}$$

als die charakteristische Dispersionsconstante des Mittels bezeichnet.

Aus den Gleichungen (9) und (10) ersieht man, dass der rechtsläufigen Schwingungsbewegung ein anderes Am-

plitudenverhältniss der Aether- und Körpertheilchen ($\mathfrak{A}:\mathfrak{A}'$) nebst anderem Gangunterschied (Δ) und ein anderer Refractions- und Extinctionscoëfficient (a, b) zukommt als der linksläufigen. Unterscheiden wir die Attribute beider in unserem Mittel möglichen Wellen durch die angehängten Ziffern 1, 2, so haben wir für die Aethertheilchen:

$$\xi_1 = \mathfrak{A} e^{\frac{2\pi}{\lambda} b_1 z} \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{a_1 z}{\lambda} \right),$$

$$\eta_1 = \mathfrak{A} e^{\frac{2\pi}{\lambda} b_1 z} \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{a_1 z}{\lambda} \right),$$

oder:

$$\xi_2 = \mathfrak{A} e^{\frac{2\pi}{\lambda} b_2 z} \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{a_2 z}{\lambda} \right),$$

$$\eta_2 = -\mathfrak{A} e^{\frac{2\pi}{\lambda} b_2 z} \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{a_2 z}{\lambda} \right).$$

Und entsprechend für die Körpertheilchen:

$$\xi'_1 = \mathfrak{A} R_1 e^{\frac{2\pi}{\lambda} b_1 z} \cos \left[2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{a_1 z}{\lambda} \right) - \Delta_1 \right],$$

$$\eta'_1 = \mathfrak{A} R_1 e^{\frac{2\pi}{\lambda} b_1 z} \sin \left[2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{a_1 z}{\lambda} \right) - \Delta_1 \right],$$

$$R_1 = \frac{m \delta \mathfrak{S}}{m' \delta \mathfrak{S}'} \frac{\lambda_m^2}{\sqrt{(\lambda^2 - \lambda_m^2 + f\lambda)^2 + g^2 \lambda^2}}, \quad \text{tg } \Delta_1 = \frac{g\lambda}{\lambda^2 - \lambda_m^2 + f\lambda},$$

$$\text{oder: } \xi'_2 = \mathfrak{A} R_2 e^{\frac{2\pi}{\lambda} b_2 z} \cos \left[2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{a_2 z}{\lambda} \right) - \Delta_2 \right],$$

$$\eta'_2 = -\mathfrak{A} R_2 e^{\frac{2\pi}{\lambda} b_2 z} \sin \left[2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{a_2 z}{\lambda} \right) - \Delta_2 \right],$$

$$R_2 = \frac{m \delta \mathfrak{S}}{m' \delta \mathfrak{S}'} \frac{\lambda_m^2}{\sqrt{(\lambda^2 - \lambda_m^2 - f\lambda)^2 + g^2 \lambda^2}}, \quad \text{tg } \Delta_2 = \frac{g\lambda}{\lambda^2 - \lambda_m^2 - f\lambda}.$$

Denken wir uns endlich der Bestimmtheit wegen die Wellenquelle hinter der Ebene des Papiers im Coordinatenanfangspunkte, und es sei die positive X -Axe horizontal von links nach rechts, die positive Y -Axe vertical von oben nach unten gezogen. Dann ist offenbar das System 1 rechtsläufig, das System 2 linksläufig.

Um die a und b mittelst der Gleichungen (10) explicite

zu berechnen, schreiben wir diese einen Augenblick abkürzungsweise:

$$a^2 - b^2 - 1 = \Sigma x, \quad 2ab = \Sigma y.$$

Alsdann ist:

$$2a^2 = \sqrt{(1 + \Sigma x)^2 + (\Sigma y)^2} + (1 + \Sigma x),$$

$$2b^2 = \sqrt{(1 + \Sigma x)^2 + (\Sigma y)^2} - (1 + \Sigma x),$$

Zu mehr übersichtlichen Ausdrücken gelangt man, wenn man bereits die zweiten Potenzen von f als zu vernachlässigende Grössen behandeln darf. Man erhält dann für ein (aus einer einzigen Molecularqualität bestehendes) einfaches Mittel:

$$(12) \left\{ \begin{aligned} a &= a_0 \left\{ 1 \mp \frac{f\lambda}{2(a_0^2 + b_0^2)} \frac{(a_0^2 - b_0^2 - 1)[(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 - g^2\lambda^2] + 4b_0^2(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)[(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2\lambda^2]} \right\}, \\ b &= b_0 \left\{ 1 \pm \frac{f\lambda}{2(a_0^2 + b_0^2)} \frac{(a_0^2 - b_0^2 - 1)[(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 - g^2\lambda^2] - 4a_0^2(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)[(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2\lambda^2]} \right\}, \end{aligned} \right.$$

unter a_0, b_0 die bezüglichen Coëfficienten für $f = 0$ verstanden.

Setzen wir überdies unser Mittel als so durchsichtig voraus, dass auch bereits die b_0^2 , und zwar für das ganze Bereich der Strahlung ausser acht gelassen werden dürfen. Ohne nun in eine allgemeine Discussion der so vereinfachten Ausdrücke (12) einzutreten, werden wir uns vielmehr auf ihre Werthe für die wichtigsten in Betracht kommenden Wellenlängen beschränken. Es sind das die Wellenlängen (λ_m) des Maximums der Absorption, die beiden Wellenlängen (λ') des Maximums und Minimums der Refraction, sowie die extremen Wellenlängen $\lambda = 0$ und $\lambda = \infty$.

1. Für $\lambda = \lambda_m$ erhält man:

$$a = a_0 \left(1 \pm \frac{f\lambda_m}{2a_0^2 g^2 \lambda_m^2} \right), \quad b = b_0 \left(1 \mp \frac{f\lambda_m}{2a_0^2 g^2 \lambda_m^2} \right),$$

folglich zwischen beiden die Beziehung:

$$\frac{a - a_0}{a_0} = \frac{b_0 - b}{b_0}.$$

2. Für $\lambda = \lambda'$, welche Wellenlänge einer früheren Arbeit¹⁾ zufolge die Gleichung befriedigt: $(\lambda'^2 - \lambda_m^2)^2 = g^2 \lambda'^2$, findet man:

1) Ketteler, Wied. Ann. 7. p. 667. 1879.

$$a = a_0, \quad b = b_0 \left(1 \mp \frac{f\lambda}{\lambda^2 - \lambda_m^2} \right).$$

3. Für die extremen Wellenlängen ergibt sich ohne weiteres:

$$a = a_0, \quad b = b_0.$$

Diese Data werden in Verbindung mit der auf Taf. II dargestellten Figur 1 genügen, sich von dem Verlaufe der Curven der a und b eine ungefähre Vorstellung zu machen. In der Figur repräsentiren die punktirten Linien die Refractions-, resp. Extinctionscurven des inactiv gedachten Mittels (a_0, b_0); die des activen sind ausgezogen, und zwar beziehen sich die eingeschriebenen Ziffern (1, 2) auf die oben bereits mit diesen Zeichen belegten Wellen.

Wenn sich endlich der erste der Ausdrücke (12) auch auf die Form bringen lässt:

$$(13) \quad a_1 - a_2 = \frac{1}{a_0} \frac{f\lambda}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2\lambda^2} \left(1 - \frac{2(\lambda^2 - \lambda_m^2)}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2\lambda^2} \right),$$

und insbesondere für Wellen, für welche der zweite Factor sich annäherungsweise auf ± 1 reducirt, geschrieben werden kann:

$$(13_b) \quad a_1 - a_2 = \pm 2 \frac{f}{g} b_0,$$

so lässt sich diese Beziehung in die Worte kleiden: Für Wellen, welche hinlänglich weit vom Maximum und Minimum der Brechung abstehen, ist die Differenz der Refractionsindices beider möglicher Wellen geradezu dem mittleren Extinctionscoëfficienten derselben proportional.¹⁾

Aehnliche Ausdrücke erhält man für schwach absorbirende zusammengesetzte Mittel, sofern man auf die erste der Gleichungen (10) direct zurückgeht. Es ergibt sich dann allgemein:

$$(14) \quad a_1 - a_2 = \frac{1}{a_0} \sum \frac{f\lambda}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2\lambda^2} \left(1 - \frac{2(\lambda^2 - \lambda_m^2)}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2\lambda^2} \right),$$

und für den oben behandelten speciellen Fall:

$$(14_b) \quad a_1 - a_2 = 2 \sum \frac{f}{g} b_0.$$

1) Hr. Lommel hat sich die Möglichkeit einer ähnlichen Untersuchung von vornherein durch Reihenentwicklung abgeschnitten.

Die Bestandtheile dieser Mittel können dabei beliebig viele active und inactive Stoffe sein, für welche letzteren natürlich die Constante f gleich Null ist, und die den einzelnen entsprechenden Mittelconstanten λ_m können sowohl continuirlich wie discontinuירlich einander folgen.

Zum Schluss dieses Abschnittes möge bemerkt werden, dass sich die weiteren ähnlichen Rechnungen durch Anwendung complexer Formen nicht unwesentlich vereinfachen.

Fasst man in der That die Gleichungen (1) und (5) dadurch zusammen, dass man jedesmal die zweite mit $\sqrt{-1}$ multiplicirt und zur ersten addirt, so lässt sich ihnen leicht die symbolische Gestalt geben:

$$(15) \quad \begin{cases} m\mathfrak{A}_x \delta s + \sum m' A'_x \delta s' = m\mathfrak{A}_x \delta s n^2, \\ mB_y \delta s + \sum m' B'_y \delta s' = mB_y \delta s n^2, \end{cases}$$

$$(16) \quad \begin{cases} m\mathfrak{A}_x \delta \xi + m' A'_x \delta \xi' = m' A'_x \delta \xi' \left(\frac{T^2}{T_m^2} - \sqrt{-1} G \frac{T}{T_m} \right) \\ \quad - m' B'_y \delta \xi' \sqrt{-1} F \frac{T}{T_m}, \\ mB_y \delta \xi + m' B'_y \delta \xi' = m' B'_y \delta \xi' \left(\frac{T^2}{T_m^2} - \sqrt{-1} G \frac{T}{T_m} \right) \\ \quad + m' A'_x \delta \xi' \sqrt{-1} F \frac{T}{T_m}. \end{cases}$$

Darin bedeutet:

$$(17) \quad \begin{cases} n = a + b\sqrt{-1} & A' = \mathfrak{A}' (\cos A + \sqrt{-1} \sin A) \\ B = \sqrt{-1} \mathfrak{A} & B' = \sqrt{-1} \mathfrak{A}' (\cos A + \sqrt{-1} \sin A). \end{cases}$$

Bildet man nun die gleichfalls complexen Schwingungscomponenten:

$$(18) \quad \begin{cases} \xi = \mathfrak{A}_x \cos \varphi, & \eta = B_y \cos \varphi, \\ \xi' = A'_x \cos \varphi, & \eta' = B'_y \cos \varphi, \\ \varphi = 2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{nz}{\lambda} \right), \end{cases}$$

so ist ersichtlich, dass ihre Substitution in den Differentialgleichungen (I) und (II), sofern man dabei nach Fresnel's Vorgang $\sin \varphi$ durch $\sqrt{-1} \cos \varphi$ ersetzt, sofort die Gleichungen (15) und (16) ergibt und mittelst der Definitionen (17) zu den Gleichungen (1) und (5) und den in ihnen vorkommenden physikalischen Grössen zurückführt.

Bei consequenter Durchführung der Rechnung mittelst der Gleichungen (15) und (16) findet man kürzer und leichter die complexe brechende Kraft:

$$(IV) \quad n^2 - 1 = \sum \frac{\mathfrak{D}}{(\lambda^2 - \lambda_m^2 \pm f\lambda) - \sqrt{-1} g\lambda},$$

aus welcher gleichfalls alle übrigen Beziehungen ableitbar sind.

Vorstehende Regeln, deren Brauchbarkeit für die gewöhnlichen Mittel schon früher dargethan wurde, bewähren sich sonach in ihrer jetzigen Verallgemeinerung auch für die Mittel mit drehenden Schwingungen. Sie leisten im Grunde nicht mehr als die bekannte und beliebtere Regel Cauchy's, welche den complexen Ausdruck:

$$\varrho = A e^{\frac{2\pi}{\lambda} [(Vt + az)\sqrt{-1} - bz]},$$

in ähnlicher Weise verwerthet, haben aber vor dieser den Vorzug, dass sich ihre Anwendung auf absorbirende und totalreflectirende Mittel nicht als eine Art Kunststück (Lorenz), sondern nur als Bequemlichkeitsregel darstellt.

Zweite Annahme. Setzt man in den Differentialgleichungen (II) $g = 0$, so ergibt die Substitution der Integralausdrücke (18) sofort die beiden Bedingungsgleichungen:

$$(19) \quad \left\{ \begin{array}{l} m\mathfrak{A}_x \delta \mathfrak{z} + m' A'_x \delta \mathfrak{z}' = m' A'_x \delta \mathfrak{z}' \left(\frac{T^2}{T_m^2} - \sqrt{-1} G \frac{T}{T_m} \right) \\ \quad + m' B'_y \delta \mathfrak{z}' F \frac{T^2}{T_m^2}, \\ m B_y \delta \mathfrak{z} + m' B'_y \delta \mathfrak{z}' = m' B'_y \delta \mathfrak{z}' \left(\frac{T^2}{T_m^2} - \sqrt{-1} G \frac{T}{T_m} \right) \\ \quad - m' A'_x \delta \mathfrak{z}' F \frac{T^2}{T_m^2}, \end{array} \right. \quad (23)$$

worin:

$$\alpha = \frac{4\pi^2 m'}{T_m^2}, \quad \gamma = G \frac{2\pi m'}{T_m}, \quad \mathfrak{f} = F \frac{4\pi^2 m'}{T_m^2},$$

und welche diesmal mit den beiden Gleichungen (15) zu combiniren sind. Die letzteren verlangen wieder die Gleichheit:

$$\frac{A'_x}{\mathfrak{A}_x} = \frac{B'_y}{B_y} = \frac{A'_y}{\mathfrak{A}_y},$$

und ebenso die ersteren:

$$-\frac{B'_y}{A'_x} = \frac{A'_x}{B_y} \quad \text{oder:} \quad \frac{A'_y}{A'_x} = \frac{A'_x}{A'_y},$$

sodass die vier Bedingungsgleichungen zu je zweien identisch werden. Man leitet nunmehr ab:

$$(20) \quad A'_y = \pm A'_x, \quad \mathfrak{A}_y = \pm \mathfrak{A}_x$$

und findet dazu die brechende Kraft:

$$(V) \quad n^2 - 1 = \sum \frac{\mathfrak{D}}{(\lambda^2 - \lambda_m^2) - V - 1(g \mp F\lambda)\lambda}.$$

Dieser Ausdruck, dessen wesentliche Verschiedenheit von Ausdruck IV einleuchtet, zerfällt in die beiden Theilgleichungen:

$$(21) \quad \begin{cases} a^2 - b^2 - 1 = \sum \frac{\mathfrak{D}(\lambda^2 - \lambda_m^2)}{(\lambda - \lambda_m^2)^2 + (g \mp F\lambda)^2 \lambda^2} \\ 2ab = \sum \frac{\mathfrak{D}(g \mp F\lambda)}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + (g \mp F\lambda)^2 \lambda^2}, \end{cases}$$

und zieht man aus ihnen die Folgerungen:

$$(22) \quad \frac{m' \mathfrak{A}' \delta \delta'}{m \mathfrak{A} \delta \delta} = \frac{\lambda_m^2}{V \lambda^2 - \lambda_m^2 + (g \mp F\lambda)^2 \lambda^2}, \quad \text{tg } \mathcal{A} = \frac{(g \mp F\lambda)\lambda}{\lambda^2 - \lambda_m^2}.$$

Ich habe die Gleichungen (21) benutzt, um auch unter der gegenwärtigen Annahme Refractions- und Extinctionscoëfficienten der beiden möglichen Wellen explicite zu berechnen.

Für ein einfaches Mittel erhält man bei Vernachlässigung der höheren Potenzen von F :

$$(23) \quad \begin{cases} a = a_0 \left\{ 1 + \frac{F\lambda}{g} \frac{1}{a_0^2 + b_0^2} \frac{(a_0^2 - b_0^2 - 1)g^2 \lambda^2 - b_0^2[(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 - g^2 \lambda^2]}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2} \right\}, \\ b = b_0 \left\{ 1 - \frac{F\lambda}{g} \frac{1}{a_0^2 + b_0^2} \frac{(a_0^2 - b_0^2 - 1)g^2 \lambda^2 + a_0^2[(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 - g^2 \lambda^2]}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2} \right\}. \end{cases}$$

wenn dasselbe mässig durchsichtig ist, kommt kürzer:

$$(23_b) \quad \begin{cases} a = a_0 \left(1 + \frac{F\lambda}{g} \frac{1}{a_0^2} \frac{(a_0^2 - 1)g^2 \lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2} \right), \\ b = b_0 \left(1 - \frac{F\lambda}{g} \frac{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 - g^2 \lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2} \right). \end{cases}$$

Was insbesondere wieder die wichtigeren Wellenlängen betrifft, so ergibt sich diesmal Folgendes:

1. Für $\lambda = \lambda_m$ erhält man:

$$a = a_0, \quad b = b_0 \left(1 + \frac{F \lambda_m}{g} \right).$$

2. Für $\lambda = \lambda'$ wird:

$$a = a_0 \left(1 + \frac{F \lambda'}{g} \frac{2}{4(\lambda'^2 - \lambda_m^2)} \right), \quad b = b_0.$$

3. Für die extremen Wellenlängen $\lambda = 0$ und $\lambda = \infty$ wird wie früher:

$$a = a_0, \quad b = b_0.$$

Da freilich die Ausdrücke (23) ihrer Herleitung zufolge für unendlich grosse Werthe von $F\lambda$ unbrauchbar werden, so findet man letzteres Resultat nur beim Zurückgehen auf die Gleichungen (21).

Auch diese Verhältnisse sollen durch die beigegebene Zeichnung (Fig. 2) veranschaulicht werden, und repräsentiren wieder die ausgezogenen Linien Refractions- und Extinctionscurve der beiden möglichen Wellen (1 und 2), während die punktirten den Verlauf der a_0, b_0 darstellen.

Eine Vergleichung der beiden Gleichungen (IV) und (V) lehrt, dass nach der zweiten Annahme die brechende Kraft des activen Mittels dieselbe ist wie für ein inactives mit geänderter Reibungsconstante, und zwar erscheint dieselbe, wenn für die eine der beiden Wellen vergrössert, für die andere verkleinert. Nach Annahme (I) dagegen wirkt das active Mittel wie das inactive mit vergrösserter oder verkleinerter Mittelconstante.

Das Nämliche lehren die Zeichnungen. In Fig. 2 zeigen die Ausbuchtungen der Refractionscurven und die Höhen der Extinctionscurven den gleichen Verlauf wie für das inactive Mittel, und schneiden insbesondere die ausgezogenen Brechungscurven mitsammt der punktirten das Niveau 1 in dem nämlichen Punkte $\lambda = \lambda_m$. Andererseits schneiden sich die drei Extinctionscurven in den Punkten $\lambda = \lambda'$.

In Fig. 1 dagegen laufen die mittleren Theile aller drei Refractionscurven einander parallel, um sich diesmal in den Punkten des Maximums und Minimums zu schneiden. Im ganzen erscheint dabei die Curve 2 nach rechts, die Curve 1

nach
neten
barer
M
fassen
mum
entspr
Punkt
bezieh
V
gungs
unter
grösse
bleibe
bei s
dageg
unend
leicht
I
Integ
beibel
(VI)
I
ein ei
Versc
eine
tionsr
U
Mögl
möge
ebene
linear
geeig
Gege
merk
Const
Jeder

nach links hin verschoben. Gleiches gilt von den zugeordneten Extinctionscurven, deren Durchschnittspunkt in unmittelbarer Nähe von λ_m liegt.

Man kann diese Verschiedenheiten dahin zusammenfassen, dass für beide Annahmen dem Maximum oder Minimum von $(a_1 - a_2)$ ein Minimum oder Maximum von $(b_1 - b_2)$ entspricht, dass aber das, was nach der einen Annahme vom Punkte $\lambda = \lambda_m$ gilt, sich nach der anderen auf Punkt $\lambda = \lambda'$ bezieht und umgekehrt.

Während endlich nach Annahme (I) sowohl Mitschwingungsvermögen der Körpertheilchen als auch ihr Phasenunterschied, entsprechend den Ausdrücken (9) (p. 93) in grösserem Abstand vom Absorptionsmaximum verschwinden, bleiben zwar auch nach Annahme (II) die Körpertheilchen bei sehr kleinen und sehr grossen Wellenlängen in Ruhe, dagegen erlangt der Werth von Δ in Ausdruck (22) für unendlich lange Wellen einen endlichen Betrag, was vielleicht nicht ganz wahrscheinlich ist.

Dritte Annahme. Würde man schliesslich bei der Integration der Bewegungsgleichungen (II) sämtliche Glieder beibehalten, so entstünde die brechende Kraft:

$$(VI) \quad n^2 - 1 = \sum \frac{\mathfrak{D}}{(\lambda^2 - \lambda_m^2 \pm f\lambda) - \sqrt{-1}(g \pm F\lambda)\lambda}.$$

In diesem allgemeinsten Fall würden sich sonach für ein einfaches Mittel die bisherigen horizontalen und verticalen Verschiebungen mit einander combiniren, und die Folge wäre eine gänzliche Unsymmetrie zu beiden Seiten des Absorptionsmaximums.

Um übrigens die Erfahrung selbst über die besprochenen Möglichkeiten entscheiden zu lassen, dazu gewährt das Vermögen aller hier in Rede stehender Mittel, die Polarisations-ebene des Lichtes zu drehen und dabei die einfallenden linearen Schwingungen nach und nach zu depolarisiren, das geeignete Mittel. Ohne der späteren Behandlung dieses Gegenstandes (unter 4) vorzugreifen, werde vorläufig nur bemerkt, dass nach den bisherigen Beobachtungen schon eine Constante, sei es nun g (f) oder \mathfrak{f} (F), zu genügen scheint. Jedenfalls ist es leicht, aus den Endformeln der einen An-

nahme ohne weiteres die der anderen abzuleiten, und daher soll den zunächst folgenden ähnlichen Entwicklungen ausschliesslich Annahme (I) zu Grunde gelegt werden.

2. Die magnetischen Mittel.

Wir machen die magnetische Axe zur Z-Axe des Coordinatensystems und zerlegen die Schwingungsarbeiten, welche irgend ein durchgehender Strahl hervorruft, parallel den Axen desselben in Componenten. Sofern natürlich die durch den Magnetismus erzeugten Reibungskräfte in der magnetischen Aequatorialebene liegen, so haben wir sonach die folgenden Differentialgleichungen:

Für die Schwingungsarbeit des Aethers:

$$(VII) \quad \begin{cases} m \frac{d^2 \xi}{dt^2} \delta x + \sum m' \frac{d^2 \xi'}{dt^2} \delta x' = c \left(\frac{d^2 \xi}{dx^2} + \frac{d^2 \xi}{dy^2} + \frac{d^2 \xi}{dz^2} \right) \delta x, \\ m \frac{d^2 \eta}{dt^2} \delta y + \sum m' \frac{d^2 \eta'}{dt^2} \delta y' = c \left(\frac{d^2 \eta}{dx^2} + \frac{d^2 \eta}{dy^2} + \frac{d^2 \eta}{dz^2} \right) \delta y, \\ m \frac{d^2 \zeta}{dt^2} \delta z + \sum m' \frac{d^2 \zeta'}{dt^2} \delta z' = c \left(\frac{d^2 \zeta}{dx^2} + \frac{d^2 \zeta}{dy^2} + \frac{d^2 \zeta}{dz^2} \right) \delta z. \end{cases}$$

Und für die Schwingungsarbeit von Molecularkräften und Magnetismus:

$$(VIII) \quad \begin{cases} m \frac{d^2 \xi}{dt^2} \delta \xi + m' \frac{d^2 \xi'}{dt^2} \delta \xi' = - \left(\alpha \xi' + \gamma \frac{d\xi'}{dt} \right) \delta \xi' - g \frac{d\eta'}{dt} \delta \eta', \\ m \frac{d^2 \eta}{dt^2} \delta \eta + m' \frac{d^2 \eta'}{dt^2} \delta \eta' = - \left(\alpha \eta' + \gamma \frac{d\eta'}{dt} \right) \delta \eta' + g \frac{d\xi'}{dt} \delta \xi', \\ m \frac{d^2 \zeta}{dt^2} \delta \zeta + m' \frac{d^2 \zeta'}{dt^2} \delta \zeta' = - \left(\alpha \zeta' + \gamma \frac{d\zeta'}{dt} \right) \delta \zeta'. \end{cases}$$

Um diese Gleichungen zu integrieren, denke man sich das Mittel von transversal elliptischen Wellen durchzogen mit den Hauptcomponenten:

$$\mathfrak{A}_1 \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{n(ux + vy + wz)}{\lambda} \right), \\ \sqrt{-1} \mathfrak{A}_2 \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{n(ux + vy + wz)}{\lambda} \right).$$

Hierin sind die Amplituden \mathfrak{A}_1 , \mathfrak{A}_2 den Ellipsenaxen proportional und parallel zu nehmen, und aus letzterem Grunde müssen zwischen den bezüglichen Richtungsco-

nussen $U_1, V_1, W_1; U_2, V_2, W_2$ der Ausschläge und den Richtungscosinussen u, v, w der Strahlrichtung Gleichungen bestehen von den Formen:

$$(24) \quad \begin{cases} U_1^2 + V_1^2 + W_1^2 = 1, & U_1 U_2 + V_1 V_2 + W_1 W_2 = 0, \\ U_1 V_2 - U_2 V_1 = w. \end{cases}$$

Die Ausschlagscomponenten parallel den Coordinatenachsen schreiben sich demzufolge für die Aethertheilchen:

$$(IX_a) \quad \begin{cases} \xi = (\mathfrak{A}_1 U_1 + \sqrt{-1} \mathfrak{A}_2 U_2) \cos \varphi, \\ \eta = (\mathfrak{A}_1 V_1 + \sqrt{-1} \mathfrak{A}_2 V_2) \cos \varphi, \\ \zeta = (\mathfrak{A}_1 W_1 + \sqrt{-1} \mathfrak{A}_2 W_2) \cos \varphi. \end{cases}$$

Und entsprechend für die Körpertheilchen:

$$(IX_b) \quad \begin{cases} \xi' = (A'_1 U_1 + \sqrt{-1} A'_2 U_2) \cos \varphi, \\ \eta' = (A'_1 V_1 + \sqrt{-1} A'_2 V_2) \cos \varphi, \\ \zeta' = (A'_1 W_1 + \sqrt{-1} A'_2 W_2) \cos \varphi, \end{cases}$$

in welchen Ausdrücken φ überall die Bedeutung hat:

$$\varphi = 2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{n(ux + vy + wz)}{\lambda} \right).$$

Behandeln wir diesmal zuerst die Differentialgleichungen (VIII). Sofern wir vorläufig nur Mittel voraussetzen mit isotropem Moleculargefüge, so werden wir wie früher setzen:

$$(25) \quad \delta \xi = \delta \eta = \delta \zeta = \delta \xi', \quad \delta \xi' = \delta \eta' = \delta \zeta' = \delta \xi'.$$

Substituirt man jetzt die Ausdrücke (IX_a) und (IX_b), so wird z. B. die erste der Gleichungen VIII:

$$\begin{aligned} & m \frac{4\pi^2}{T^2} \delta \xi (\mathfrak{A}_1 U_1 + \sqrt{-1} \mathfrak{A}_2 U_2) \\ & + \left[m' \frac{4\pi^2}{T^2} - \left(\alpha - \gamma \frac{2\pi}{T} \sqrt{-1} \right) \right] \delta \xi' (A'_1 U_1 + \sqrt{-1} A'_2 U_2) \\ & = -g \frac{2\pi}{T} \sqrt{-1} \delta \xi' (A'_1 V_1 + \sqrt{-1} A'_2 V_2), \end{aligned}$$

und bei Einführung der früheren Bezeichnungen:

$$\begin{aligned} & m \delta \xi (\mathfrak{A}_1 U_1 + \sqrt{-1} \mathfrak{A}_2 U_2) \\ & - \frac{\lambda^2 - \lambda_m^2 - \sqrt{-1} g \lambda}{\lambda_m^2} m' \delta \xi' (A'_1 U_1 + \sqrt{-1} A'_2 U_2) \\ & = -f' \lambda \sqrt{-1} m' \delta \xi' (A'_1 V_1 + \sqrt{-1} A'_2 V_2). \end{aligned}$$

Dafür lässt sich dann schreiben:

$$\begin{aligned}
 & A_1' U_1 \left(\frac{m \mathfrak{U}_1 \delta \mathfrak{s}}{m' A_1' \delta \mathfrak{s}'} \right) \\
 & + \sqrt{-1} A_2' U_2 \left(\frac{m \mathfrak{U}_2 \delta \mathfrak{s}}{m' A_2' \delta \mathfrak{s}'} \right) - \frac{\lambda^2 - \lambda_m^2 - \sqrt{-1} g \lambda}{\lambda_m^2} (A_1' U_1 + \sqrt{-1} A_2' U_2) \\
 & = -f' \lambda \sqrt{-1} (A_1' V_1 + \sqrt{-1} A_2' V_2), \\
 & A_1' V_1 \left(\frac{m \mathfrak{U}_1 \delta \mathfrak{s}}{m' A_1' \delta \mathfrak{s}'} \right) \\
 & + \sqrt{-1} A_2' V_2 \left(\frac{m \mathfrak{U}_2 \delta \mathfrak{s}}{m' A_2' \delta \mathfrak{s}'} \right) - \frac{\lambda^2 - \lambda_m^2 - \sqrt{-1} g \lambda}{\lambda_m^2} (A_1' V_1 + \sqrt{-1} A_2' V_2) \\
 & = +f' \lambda \sqrt{-1} (A_1' U_1 + \sqrt{-1} A_2' U_2), \\
 & A_1' W_1 \left(\frac{m \mathfrak{U}_1 \delta \mathfrak{s}}{m' A_1' \delta \mathfrak{s}'} \right) \\
 & + \sqrt{-1} A_2' W_2 \left(\frac{m \mathfrak{U}_2 \delta \mathfrak{s}}{m' A_2' \delta \mathfrak{s}'} \right) - \frac{\lambda^2 - \lambda_m^2 - \sqrt{-1} g \lambda}{\lambda_m^2} (A_1' W_1 + \sqrt{-1} A_2' W_2) = 0,
 \end{aligned}$$

sofern wir die beiden übrigen Gleichungen hinzufügen.

Man multiplicire dieselben jetzt einmal resp. mit U_1 , V_1 , W_1 und addire, und multiplicire sie sodann mit U_2 , V_2 , W_2 und addire wieder.

In Berücksichtigung der Beziehungen (24) erhält man dadurch:

$$(26) \quad \begin{cases} A_1' \left(\frac{m \mathfrak{U}_1 \delta \mathfrak{s}}{m' A_1' \delta \mathfrak{s}'} - \frac{\lambda^2 - \lambda_m^2 - \sqrt{-1} g \lambda}{\lambda_m^2} \right) = -f' w (\sqrt{-1})^2 A_2', \\ \sqrt{-1} A_2' \left(\frac{m \mathfrak{U}_2 \delta \mathfrak{s}}{m' A_2' \delta \mathfrak{s}'} - \frac{\lambda^2 - \lambda_m^2 - \sqrt{-1} g \lambda}{\lambda_m^2} \right) = +f' w \sqrt{-1} A_1'. \end{cases}$$

Würde man in ähnlicher Weise die Gleichungen (VII) behandeln, so ergäben sich, wie ohne weiteres einleuchtet, die Bedingungen:

$$(27) \quad \begin{cases} n^2 - 1 = \frac{\sum m' A_1' \delta x'}{m \mathfrak{U}_1 \delta x} = \frac{\sum m' A_1' \delta y'}{m \mathfrak{U}_1 \delta y} = \frac{\sum m' A_1' \delta z'}{m \mathfrak{U}_1 \delta z}, \\ \quad \quad \quad = \frac{\sum m' A_2' \delta x'}{m \mathfrak{U}_2 \delta x} = \frac{\sum m' A_2' \delta y'}{m \mathfrak{U}_2 \delta y} = \frac{\sum m' A_2' \delta z'}{m \mathfrak{U}_2 \delta z}. \end{cases}$$

Und damit diese Ausdrücke miteinander verträglich seien, muss man für jede einzelne Molecularqualität haben:

$$(28) \quad \frac{A_1'}{\mathfrak{U}_1} = \frac{A_2'}{\mathfrak{U}_2}, \quad \frac{\delta x'}{\delta x} = \frac{\delta y'}{\delta y} = \frac{\delta z'}{\delta z} = \frac{\delta s'}{\delta s}.$$

Die letzte Bedingung ist als charakteristische Isotropiebedingung, welche von den linearen Bestandtheilen der angenommenen zusammengesetzten Bewegung einzeln erfüllt werden muss, a priori einzusehen. Wir hätten sie daher auch unmittelbar an die Spitze stellen können. Multiplicirt man dann die einzelnen Glieder dieser mehrfachen Gleichung rückwärts mit dem bezüglichen Verhältniss $m'A'/m\mathfrak{A}$ der Quantitäten der Bewegung der Körper- und Aethertheilchen und summirt die Produkte für alle Molecularquantitäten, so entsteht eben die entsprechende brechende Kraft, welche natürlich im vorliegenden Falle für beide Elemente des Kreisstrahles gleich sein muss. Eine erweiterte Betrachtung dieser Art findet man im folgenden Abschnitt.

Nunmehr ergibt die Einführung der ersten der Gleich. (28) in die Gleich. (26) die definitiven Coëxistenzbedingungen:

$$(29) \quad A_2 = \pm A'_1, \quad \mathfrak{A}_2 = \pm \mathfrak{A}_1,$$

und man erhält schliesslich mittelst Eliminirung der Amplitudenverhältnisse:

$$(X) \quad n^2 - 1 = \sum \frac{\mathfrak{D}}{(\lambda^2 - \lambda_m^2 \pm f w \lambda) - \sqrt{-1} g \lambda},$$

worin gesetzt ist:

$$(30) \quad f = f' \lambda_m^2.$$

Ausdruck (X) unterscheidet sich von Ausdruck (IV) einzig durch den Factor $w = \cos \psi$, mit welchem hier f multiplicirt erscheint.

In den magnetischen Mitteln sind also für Strahlen, welche dieselben unter beliebigen Winkeln zur magnetischen Axe durchlaufen, die möglichen Schwingungen circulare, aber der Unterschied der beiden Refractions- wie Extinctionscoëfficienten nimmt mit dem Cosinus des Neigungswinkels ψ ab.

3. Die elliptisch polarisirenden krystallisirten Mittel.

In einer früheren Arbeit¹⁾ bin ich zu dem Ergebniss gelangt, dass in den absorbirenden anisotropen Mitteln eine regelmässige Schwingungsbewegung nur möglich ist, wenn

1) Ketteler, Berl. Monatsber. p. 885. 1879.

die Eigenschwingungen der Körpertheilchen in Beziehung auf Periode und Dämpfung nach allen Richtungen gleich, die lineare Dichte derselben aber verschieden ist. Da vielleicht die Vereinigung zweier solcher Eigenschaften befremden wird, ich aber bis jetzt einen Fehler in meiner Schlussfolge nicht habe auffinden können, so möge daran erinnert werden, dass ja bekanntlich manche Krystalle, die sich optisch gleich verhalten, sich nach Anordnung der Theilchen, Elasticität u. s. w. verschieden zeigen, und dass selbst die optisch isotropen regulären Krystalle keineswegs mit einer amorphen festen Substanz oder gar einer Flüssigkeit zu identificiren sind.

Obige Annahmen lassen sich nun mit Leichtigkeit zur Construction optisch einaxiger ¹⁾ elliptisch polarisirender Mittel verwerthen.

Was zunächst die Schwingungsarbeit der Körpertheilchen betrifft, so gelten für dieselbe, sofern ja letztere in Bezug auf x und y als isotrop angesehen werden sollen, die ungeänderten Differentialgleichungen (VIII). In dieselben sind wieder die Integralausdrücke (IX_a) und (IX_b) einzuführen, doch da im vorliegenden Falle auch für die Aethertheilchen complexe Amplituden zu erwarten sind, so sollen fortan in ersteren die Bezeichnungen $\mathfrak{A}_1, \mathfrak{A}_2$ durch A_1, A_2 ersetzt werden. Acceptiren wir endlich für unsere Krystallmoleculö auch die Beziehungen (25), so gelangen wir wieder zu den Gleichungen (26), nämlich:

$$(31) \quad \begin{cases} \frac{m A_1 \delta \delta}{m' A_1' \delta \delta'} - \frac{\lambda^2 - \lambda_m^2 - \sqrt{-1} g \lambda}{\lambda_m^2} = f' w \lambda \frac{A_2'}{A_1'}, \\ \frac{m A_2 \delta \delta}{m' A_2' \delta \delta'} - \frac{\lambda^2 - \lambda_m^2 - \sqrt{-1} g \lambda}{\lambda_m^2} = f' w \lambda \frac{A_1'}{A_2'}. \end{cases}$$

Wir wollen die Amplituden A_1, A_1' auf diejenigen Linear-schwingungen beziehen, die senkrecht zum Hauptschnitt erfolgen, und die man für die gewöhnlichen Krystalle die

1) Optisch zweiaxige Mittel mit elliptischer Polarisation scheint es nicht zu geben; wenigstens sind bisher noch keine mit Sicherheit als solche nachgewiesen. Die hier vorgetragene Theorie macht dieselben geradezu unwahrscheinlich.

ordinä
jenige
erfolg
I
lassen
ren.

$$(32) \quad \left(\frac{m A}{m' A} \right)$$

V
verhä
tisch
wird
und l
stehen
nähen
entha

daran
einer
Strah
hervo

$\delta z_0 / \delta$
hält
heit
entsp
den
Well
die
mit

druc

ordinären nennt. Die Amplituden A_2, A'_2 werden dann denjenigen Schwingungen entsprechen, welche im Hauptschnitt erfolgen und welche die extraordinären heissen.

Die rechts stehenden reciproken Amplitudenverhältnisse lassen sich durch Multiplication beider Gleichungen eliminiren. Man erhält so:

$$(32) \left(\frac{m A_1 \delta s}{m' A'_1 \delta s'} - \frac{\lambda^2 - \lambda_m^2 - \sqrt{-1} g \lambda}{\lambda_m^2} \right) \left(\frac{m A_2 \delta s}{m' A'_2 \delta s'} - \frac{\lambda^2 - \lambda_m^2 - \sqrt{-1} g \lambda}{\lambda_m^2} \right) = f'^2 w^2 \lambda^2.$$

Was weiter die beiden übrig gebliebenen Amplitudenverhältnisse betrifft, so wollen wir uns zunächst den elliptisch polarisirenden Krystall als einfach denken. Offenbar wird dann für $f'w = 0$ (also z. B. beim Kalkspath für $f' = 0$ und beim Quarz für $w = 0, \psi = 90^\circ$) der erste Factor vorstehender Gleichung implicate die brechende Kraft der ordinären und der zweite die der extraordinären Schwingungen enthalten.

Um diesen Zusammenhang aufzudecken, erinnere ich daran, dass früher¹⁾ für (virtuelle) Schwingungen, die seitens einer äusseren spontan eingreifenden Kraft senkrecht zur Strahlrichtung u, v, w in einem einfachen anisotropen Mittel hervorgerufen werden, die Beziehung aufgestellt wurde:

$$\frac{w^2}{\frac{\delta x'_0}{\delta x} - \frac{\delta s'}{\delta s}} + \frac{v^2}{\frac{\delta y'_0}{\delta y} - \frac{\delta s'}{\delta s}} + \frac{u^2}{\frac{\delta z'_0}{\delta z} - \frac{\delta s'}{\delta s}} = 0.$$

Darin bedeuten $\delta s'/\delta s$ das variable, $\delta x'_0/\delta x, \delta y'_0/\delta y, \delta z'_0/\delta z$ die das Mittel charakterisirenden axialen Arbeitsverhältnisse der Körper- und Aethertheilchen, welche der Einheit des Verhältnisses $m'A'/mA$ ihrer Bewegungsquantitäten entsprechen. Sofern nun für einen schwach doppeltbrechenden Körper (wie Quarz) der Winkel zwischen Strahl und Wellennormale nur klein ist, so werden wir im Folgenden die virtuellen Strahlschwingungen ohne weitere Reduction mit den factischen Normalschwingungen identificiren dürfen.

Ist das Mittel optisch einaxig, so zerfällt obiger Ausdruck in die beiden Factoren:

$$\left(\frac{\delta x'_0}{\delta x} - \frac{\delta s'}{\delta s} \right) \left(\frac{\delta x'_0}{\delta x} \cos^2 \psi + \frac{\delta z'_0}{\delta z} \sin^2 \psi - \frac{\delta s'}{\delta s} \right) = 0.$$

1) Ketteler, Berl. Monatsber. l. c. p. 893.

Wir haben demnach für die ordinären, resp. extraordinären Schwingungen die Arbeitsverhältnisse:

$$(33) \quad \frac{\delta s'}{\delta s} = \frac{\delta x'_0}{\delta x}, \quad \frac{\delta s'}{\delta s} = \frac{\delta x'_0}{\delta x} \cos^2 \psi + \frac{\delta z'_0}{\delta z} \sin^2 \psi,$$

und diese letzteren treten bei der gegenwärtigen Untersuchung an die Stelle der Gleichungen (28_b) der magnetischen Mittel.

Multiplizieren wir sie mit den bezüglichen Verhältnissen der Bewegungsquantitäten, so entstehen die brechenden Kräfte, und zwar:

$$n_1^2 - 1 = \frac{m' A'_1 \delta x'_0}{m A_1 \delta x}$$

für die (ordinären) Schwingungen senkrecht zum Hauptschnitt und:

$$n_2^2 - 1 = \frac{m' A'_2 \delta x'_0}{m A_2 \delta x} \cos^2 \psi + \frac{m' A'_2 \delta z'_0}{m A_2 \delta z} \sin^2 \psi$$

für die (extraordinären) Schwingungen im Hauptschnitt.

Da endlich die Amplitudenverhältnisse A'_1/A_1 , A'_2/A_2 einer und derselben Welle so angehören, dass das eine nicht ohne das andere zu Stande kommt, so ist offenbar $n_1 = n_2 = n$.

Man könnte folglich $n^2 - 1$ aus beiden vorstehenden Gleichungen eliminiren. Zweckmässiger erscheint es, diese letzteren zunächst zu benutzen, um aus Gleichung (32) die der Erfahrung unzugänglichen variablen Amplitudenverhältnisse selber fortzuschaffen.

Setzen wir zu dem Ende nach Analogie früherer Bezeichnungen:

$$(34) \quad D_x = \frac{\delta x'_0}{\delta x} \frac{\delta s}{\delta s'}, \quad D_z = \frac{\delta z'_0}{\delta z} \frac{\delta s}{\delta s'}$$

und abkürzungsweise:

$$(34_b) \quad D_\psi = D_x \cos^2 \psi + D_z \sin^2 \psi,$$

so geben die oben stehenden Ausdrücke:

$$(35) \quad \frac{m A_1 \delta s}{m' A'_1 \delta s'} = \frac{D_x}{n^2 - 1}, \quad \frac{m A_2 \delta s}{m' A'_2 \delta s'} = \frac{D_\psi}{n^2 - 1}.$$

Durch Einführung dieser Werthe geht Gleichung (32) über in:

$$(32_b) \quad \left(\frac{D_x}{n^2 - 1} - \frac{\lambda^2 - \lambda_m^2 - \sqrt{-1} g \lambda}{\lambda_m^2} \right) \left(\frac{D_\psi}{n^2 - 1} - \frac{\lambda^2 - \lambda_m^2 - \sqrt{-1} g \lambda}{\lambda_m^2} \right) = f^2 w^2 \lambda^2.$$

Die so gewonnene Gleichung ist in Beziehung auf die brechende Kraft quadratisch. Durch Auflösen ergeben sich die beiden gleichwerthigen Ausdrücke:

$$(36) \quad \begin{cases} \frac{1}{n^2-1} = \frac{(\mathfrak{D}_x + \mathfrak{D}_\psi)N \mp \sqrt{(\mathfrak{D}_x - \mathfrak{D}_\psi)^2 N^2 + 4f^2 w^3 \lambda^3 \mathfrak{D}_x \mathfrak{D}_\psi}}{2 \mathfrak{D}_x \mathfrak{D}_\psi}, \\ n^2 - 1 = \frac{(\mathfrak{D}_x + \mathfrak{D}_\psi)N \pm \sqrt{(\mathfrak{D}_x - \mathfrak{D}_\psi)^2 N^2 + 4f^2 w^3 \lambda^3 \mathfrak{D}_x \mathfrak{D}_\psi}}{2(N^2 - f^2 w^3 \lambda^3)}. \end{cases}$$

worin zur Abkürzung gesetzt ist:

$$(37) \quad N = \lambda^2 - \lambda_m^2 - \sqrt{-1} g \lambda, \quad \mathfrak{D} = D \lambda_m^2, \quad f = f' \lambda_m^2.$$

Halten wir uns einen Augenblick an die zweite Form, so ergibt sich für $\psi = 0$ wegen $\mathfrak{D}_\psi = \mathfrak{D}_x$, $w = 1$:

Bei Anwendung des positiven Vorzeichens:

$$n^2 - 1 = \frac{\mathfrak{D}_x}{N - \sqrt{f^2 \lambda^3}}$$

und bei Anwendung des negativen:

$$n^2 - 1 = \frac{\mathfrak{D}_x}{N + \sqrt{f^2 \lambda^3}}.$$

Dagegen wird für $\psi = 90^\circ$ wegen $\mathfrak{D}_\psi = \mathfrak{D}_z$, $w = 0$, und zwar bei positivem Zeichen:

$$n^2 - 1 = \frac{\mathfrak{D}_z}{N}$$

und bei Anwendung des negativen Zeichens:

$$n^2 - 1 = \frac{\mathfrak{D}_z}{N}.$$

Aus der Vergleichung dieser Extremfälle ergibt sich, dass der bezügliche vollständige Ausdruck (36₁) sich je nach dem Vorzeichen auf die brechende Kraft derjenigen Welle bezieht, die sich bei kleinem f verschwindend wenig von der ordinären, resp. extraordinären Welle der gewöhnlichen Krystalle unterscheidet, und die wir daher auch für die Mittel unserer dritten Classe als die gewöhnliche, resp. aussergewöhnliche bezeichnen wollen.

Dasselbe gilt von dem eleganteren und brauchbareren Ausdruck (36₂), und wenn wir die Brechungsexponenten

beider Wellen durch angehängte o , e unterscheiden und abkürzungsweise schreiben:

$$(38) \quad W = \sqrt{(\mathfrak{D}_x - \mathfrak{D}_\psi)^2 N^2 + f^2 w^2 \lambda^2 \mathfrak{D}_x \mathfrak{D}_\psi},$$

so charakterisirt sonach die Gleichung:

$$\frac{1}{n_o^2 - 1} = \frac{(\mathfrak{D}_x + \mathfrak{D}_\psi) N - W}{2 \mathfrak{D}_x \mathfrak{D}_\psi}$$

die ordinäre und:

$$\frac{1}{n_e^2 - 1} = \frac{(\mathfrak{D}_x + \mathfrak{D}_\psi) N + W}{2 \mathfrak{D}_x \mathfrak{D}_\psi}$$

die extraordinäre Welle. Denkt man sich endlich bei constantem λ die Refractionscoëfficienten a und Extinctionscoëfficienten b aller Richtungen ψ berechnet und etwa die directen oder reciproken Werthe der a , b auf den zugehörigen Radienvectoren abgetragen, so erhält man sonach zwei Paare von Rotationsflächen, von denen je eine Fläche die entsprechende ähnliche vollständig umhüllt.

Nachdem so die Fortpflanzungs- und Absorptionsgeschwindigkeit der beiden möglichen Wellen ermittelt worden, kehren wir nunmehr zur Schwingungsform derselben zurück. Hier handelt es sich wesentlich um die Bestimmung der Verhältnisse A'_2/A'_1 , A_2/A_1 der beiden aufeinander senkrecht gedachten zusammengehörigen Amplituden der Körper- und Aethertheilchen. Dividiren wir zu dem Ende zunächst die Gleichungen (35), so ergibt sich:

$$\frac{A'_2}{A'_1} \cdot \frac{A_1}{A_2} = \frac{\mathfrak{D}_x}{\mathfrak{D}_\psi}.$$

Führen wir ferner die Ausdrücke (35) auch in die Gleichungen (31) ein, so werden dieselben bei Benutzung der Abkürzungen (37) und unter Zuziehung der letzten Gleichung:

$$(39) \quad \begin{cases} \frac{\mathfrak{D}_x}{n^2 - 1} - N = f w \lambda \frac{A'_2}{A'_1} = f w \lambda \frac{A_2}{A_1} \frac{\mathfrak{D}_x}{\mathfrak{D}_\psi}, \\ \frac{\mathfrak{D}_\psi}{n^2 - 1} - N = f w \lambda \frac{A'_1}{A'_2} = f w \lambda \frac{A_1}{A_2} \frac{\mathfrak{D}_\psi}{\mathfrak{D}_x}. \end{cases}$$

Wir erhalten demnach vermöge der bekannten brechenden Kräfte:

$$(39_b) \quad \left\{ \begin{array}{l} (\mathfrak{D}_x - \mathfrak{D}_\psi) N - W = 2fw\lambda \left(\frac{A_2}{A_1}\right)_o \mathfrak{D}_x, \\ (\mathfrak{D}_\psi - \mathfrak{D}_x) N - W = 2fw\lambda \left(\frac{A_1}{A_2}\right)_o \mathfrak{D}_\psi, \\ (\mathfrak{D}_x - \mathfrak{D}_\psi) N + W = 2fw\lambda \left(\frac{A_2}{A_1}\right)_e \mathfrak{D}_x, \\ (\mathfrak{D}_\psi - \mathfrak{D}_x) N + W = 2fw\lambda \left(\frac{A_1}{A_2}\right)_e \mathfrak{D}_\psi, \end{array} \right.$$

Daraus folgen die wichtigen und einfachen Beziehungen:

$$(40) \quad \left(\frac{A_2}{A_1}\right)_o = -\left(\frac{A_1}{A_2}\right)_e, \quad \left(\frac{A_1}{A_2}\right)_o = -\left(\frac{A_2}{A_1}\right)_e.$$

Sie sagen aus, dass die Verhältnisse der Aetheramplituden im und senkrecht zum Hauptschnitt für beide möglichen Strahlen reciprok sind, und dass die bezüglichlichen beiden Ellipsen in entgegengesetzter Richtung durchlaufen werden.

Für die Amplituden der Körpertheilchen ergibt sich weniger einfach:

$$(41) \quad \left(\frac{A'_2}{A'_1}\right)_o = -\left(\frac{A'_1}{A'_2}\right)_e \frac{\mathfrak{D}_x^2}{\mathfrak{D}_\psi^2}, \quad \left(\frac{A'_1}{A'_2}\right)_o = -\left(\frac{A'_2}{A'_1}\right)_e \frac{\mathfrak{D}_\psi^2}{\mathfrak{D}_x^2}.$$

Ich setze jetzt in ersteren Beziehungen:

$$(42) \quad \left\{ \begin{array}{l} A_1^o = \mathfrak{A}_1^o, \quad A_2^o = \mathfrak{A}_2^o (\cos \mathfrak{d}_o + \sqrt{-1} \sin \mathfrak{d}_o), \\ A_2^e = \mathfrak{A}_2^e, \quad A_1^e = \mathfrak{A}_1^e (\cos \mathfrak{d}_e + \sqrt{-1} \sin \mathfrak{d}_e), \end{array} \right.$$

wo $\mathfrak{A}_1, \mathfrak{A}_2, \mathfrak{d}$ wesentlich reelle Grössen bedeuten. Es folgt dann:

$$(40_b) \quad \left(\frac{\mathfrak{A}_2}{\mathfrak{A}_1}\right)_o = -\left(\frac{\mathfrak{A}_1}{\mathfrak{A}_2}\right)_e \quad \text{tg } \mathfrak{d}_o = \text{tg } \mathfrak{d}_e.$$

Demnach lassen sich nunmehr die zusammengehörigen linearen Schwingungscomponenten der Aethertheilchen in reeller Form angeben. Und zwar schreibt sich für die ordinäre Welle:

$$\begin{aligned} \varrho_1^o &= \mathfrak{A}_1^o e^{\frac{2\pi i}{\lambda} \nu x} \cos \left[2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{a^o x}{\lambda} \right) \right] \\ \varrho_2^o &= \mathfrak{A}_2^o e^{\frac{2\pi i}{\lambda} \nu x} \sin \left[2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{a^o x}{\lambda} \right) - \mathfrak{d} \right] \end{aligned}$$

und für die extraordinäre:

$$\varrho_1^e = \mathfrak{A}_1^e e^{\frac{2\pi}{\lambda} b^e z} \cos \left[2\pi \left(\frac{t'}{T} + \frac{a^e z}{\lambda} \right) - b \right],$$

$$\varrho_2^e = \mathfrak{A}_2^e e^{\frac{2\pi}{\lambda} b^e z} \sin \left[2\pi \left(\frac{t'}{T} + \frac{a^e z}{\lambda} \right) \right],$$

oder auch:

$$\varrho_1^e = c \mathfrak{A}_1^o e^{\frac{2\pi}{\lambda} b^e z} \sin \left[2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{a^e z}{\lambda} \right) - b \right],$$

$$\varrho_2^e = c \mathfrak{A}_1^o e^{\frac{2\pi}{\lambda} b^e z} \cos \left[2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{a^e z}{\lambda} \right) \right],$$

sofern die laufende Zeit von einem anderen Anfangspunkte ab gezählt wird.

Die Vergleichung der ersten und letzten dieser Ausdrücke führt zu dem Satz: Die Aethertheilchen beider Strahlen beschreiben confocale Ellipsen, die aufeinander senkrecht stehen.

Auch für die Körpertheilchen sind die betreffenden b_o , b_e unter einander gleich, und zwar gleich b . Dagegen sind die Amplitudenverhältnisse beider Strahlen nicht mehr reciprok.

Wenngleich sich Refraktionsindex a und Extinctionsindex b mittelst der Gleichungen (36) nicht bloß als Function des Winkels ψ , sondern auch der Wellenlänge λ berechnen lassen, so führt doch die Entwicklung derselben zu wenig übersichtlichen Resultaten, und daher soll hier nicht weiter darauf eingegangen werden.

Etwas einfacher gestaltet sich die analoge Berechnung der Grössen $\mathfrak{A}_2/\mathfrak{A}_1$ und b mittelst der zweiten der Gleichungen (39_b) in der Form:

$$(43) \quad \left(\frac{\mathfrak{A}_2}{\mathfrak{A}_1} \right)_o = \frac{-2fw\lambda \mathfrak{D}_\psi}{(\mathfrak{D}_x - \mathfrak{D}_\psi) N + V(\mathfrak{D}_x - \mathfrak{D}_\psi)^2 N^2 + 4f^2 w^2 \lambda^2 \mathfrak{D}_x \mathfrak{D}_\psi}.$$

Vernachlässigt man nämlich das erste Glied des Wurzelausdrucks, so ist auch dann noch das Amplitudenverhältniss für die beiden Grenzfälle $\psi = 0$ und $\psi = 90^\circ$ streng richtig. Und für die intermediären ψ wird es der Wahrheit um so näher kommen, als:

$$(\mathfrak{D}_x - \mathfrak{D}_\psi)^2 = (\mathfrak{D}_x - \mathfrak{D}_z)^2 \sin^4 \psi,$$

gegen:

$$f^2 w^2 \mathfrak{D}_x \mathfrak{D}_z = f^2 \mathfrak{D}_x \mathfrak{D}_z \cos^2 \psi,$$

als klein angenommen wird. Unter dieser Voraussetzung schreibt sich also:

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{-2fw\lambda \mathfrak{D}_\psi}{(\mathfrak{D}_x - \mathfrak{D}_\psi)(\lambda^2 - \lambda_m^2 - V - 1 g\lambda) + 2fw\lambda V \mathfrak{D}_x \mathfrak{D}_\psi}.$$

Man leitet daraus mittelst der Substitutionen (42) in bekannter Weise ab:

$$(43_b) \left\{ \begin{aligned} \left(\frac{A_2}{A_1} \right)^2 &= \frac{4f^2 w^2 \lambda \mathfrak{D}_\psi^2}{[2fw\lambda V \mathfrak{D}_x \mathfrak{D}_\psi + (\mathfrak{D}_x - \mathfrak{D}_\psi)(\lambda^2 - \lambda_m^2)]^2 + (\mathfrak{D}_x - \mathfrak{D}_\psi)^2 g^2 \lambda^2}, \\ \operatorname{tg} \mathfrak{d} &= \frac{(\mathfrak{D}_x - \mathfrak{D}_\psi) g \lambda}{2fw\lambda V \mathfrak{D}_x \mathfrak{D}_\psi + (\mathfrak{D}_x - \mathfrak{D}_\psi)(\lambda^2 - \lambda_m^2)}. \end{aligned} \right.$$

So lange \mathfrak{d} nicht gleich Null ist, die beiden rechtwinklichen Linearcomponenten also einen totalen Phasenunterschied ($90^\circ + \mathfrak{d}$) haben, sind A_2 , A_1 nicht die Axen der resultirenden Bahnellipse, sondern es erscheint diese letztere um einen gewissen Winkel gegen die Richtungen 1, 2 (senkrecht und parallel zum Hauptschnitt) gedreht. Nennt man den Drehungswinkel Ω und das Axenverhältniss $\operatorname{tg} \Gamma$, so berechnen sich beide mittelst der Formeln¹⁾:

$$\operatorname{tg} 2\Omega = \operatorname{tg} 2h \cos d, \quad \operatorname{tg} 2\Gamma = -\operatorname{tg} d \sin 2\Omega,$$

aus den gegebenen Grössen $A_2/A_1 = \operatorname{tg} h$ und $d = 90^\circ + \mathfrak{d}$.

Die Ausführung der Rechnung ergibt für den vorliegenden Fall:

$$4) \left\{ \begin{aligned} \operatorname{tg} 2\Omega &= \frac{-4fw\lambda \mathfrak{D}_\psi \cdot g\lambda}{4f^2 w^2 \lambda^2 \mathfrak{D}_\psi^2 + 4fw\lambda V \mathfrak{D}_x \mathfrak{D}_\psi (\lambda^2 - \lambda_m^2) + (\mathfrak{D}_x - \mathfrak{D}_\psi)[(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2]}, \\ \operatorname{tg} 2\Gamma &= \frac{-4fw\lambda \mathfrak{D}_\psi [2fw\lambda V \mathfrak{D}_x \mathfrak{D}_\psi + (\mathfrak{D}_x - \mathfrak{D}_\psi)(\lambda^2 - \lambda_m^2)]}{(\mathfrak{D}_x - \mathfrak{D}_\psi) \{4f^2 w^2 \lambda^2 \mathfrak{D}_\psi^2 + 4fw\lambda V \mathfrak{D}_x \mathfrak{D}_\psi (\lambda^2 - \lambda_m^2) + (\mathfrak{D}_x - \mathfrak{D}_\psi)[(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2]\}}, \end{aligned} \right.$$

Werthe, von denen der erstere so klein ist, dass $\operatorname{tg} 2\Omega$ und $\sin 2\Omega$ vertauscht werden dürfen.

Insbesondere erhält man für die extremen Neigungswinkel ψ die zusammengehörigen Attribute:

$$\psi = 0, \quad \frac{A_2}{A_1} = \operatorname{tg} h = -1, \quad \mathfrak{d} = 0,$$

$$2\Omega = -\frac{g\lambda}{\lambda^2 - \lambda_m^2 - f\lambda}, \quad \operatorname{tg} 2\Gamma = -\infty, \quad \operatorname{tg} \Gamma = -1.$$

$$\text{Sowie: } \psi = 90^\circ, \quad \frac{A_2}{A_1} = 0, \quad \operatorname{tg} \mathfrak{d} = \frac{g\lambda}{\lambda^2 - \lambda_m^2},$$

$$2\Omega = 0, \quad \operatorname{tg} 2\Gamma = \operatorname{tg} \Gamma = 0.$$

1) Vgl. unten p. 117.

Für $\psi = 90^\circ$ hat sonach der Phasenunterschied (δ) zwischen den Componenten der Aetherschwingung genau denselben Werth wie der Phasenunterschied (Δ) zwischen den bestehen bleibenden (ordinären) Schwingungen der Aether- und der Körpertheilchen. — Wie sich die bezüglichen Verhältnisse für die extraordinäre Lichtbewegung gestalten, ist hiernach klar und bedarf keiner besonderen Untersuchung. Die Ellipsen beider Strahlen stehen eben, wie schon angeführt, stets auf einander senkrecht.

Da sich schliesslich den Schwingungen der Körpertheilchen dasselbe δ zuordnet wie denen der Aethertheilchen, während die Amplitudenverhältnisse verschieden sind, so bilden sonach die beiden möglichen Aetherellipsen mit denen der Körperellipsen sehr kleine Winkel, auf deren explicite Berechnung ich indess verzichte.

Soweit bezog sich unsere Untersuchung auf einfache Mittel. Für den Fall eines zusammengesetzten Mittels denke man sich der Reihe nach alle einzelnen Molecularqualitäten bis auf eine einzige durch irgend welche feste Verbindungen von dem Zusammenschwingen mit den Aethertheilchen ausgeschlossen. Die einzelnen, successiv dem Mittel zukommenden brechenden Kräfte lassen sich dann in bisheriger Weise berechnen. Man habe so:

$$n_1^2 - 1 = \frac{m'_1 A'_1 \delta s'_1}{m A \delta s}, \quad n_2^2 - 1 = \frac{m'_2 A'_2 \delta s'_2}{m A \delta s} \dots$$

Gibt man dann schliesslich alle Körpertheilchen frei, so wird die totale brechende Kraft:

$$N^2 - 1 = \frac{m'_1 A'_1 \delta s'_1 + m'_2 A'_2 \delta s'_2 + \dots}{m A \delta s}$$

Es ist folglich:

$$(45) \quad N^2 - 1 = \Sigma (n^2 - 1),$$

aber eine weitere detaillirte Behandlung solcher Mittel nicht wohl möglich.

Eine numerische Vergleichung der im letzten Paragraphen entwickelten Formeln mit den Versuchen Jamin's¹⁾

1) Jamin, Ann. de chim. et de phys. (3) 30, p. 55, 1850.

und v. Lang's¹⁾ dürfte übrigens schon wegen der Schwäche des Doppelbrechungsvermögens des Quarz eben so wenig zu angriffsfreien Resultaten führen, als ja diese Beobachtungen auch zwischen den Formeln Cauchy's und v. Lang's nicht haben entscheiden können.

* * *

Werfen wir hiernach auf die verschiedenen Arten von anisotropen Mitteln, die in der Optik behandelt werden, einen Rückblick, so werden im wesentlichen drei Hauptclassen derselben zu unterscheiden sein. Für die erste rührt das Doppelbrechungsvermögen von der Ungleichheit der linearen Dichte des Körpergefüges (gewöhnliche Krystalle, sich weiter eintheilend in einaxige und zweiaxige). Für die zweite hängt dasselbe von der Ungleichheit des Widerstandes für drehende Schwingungen ab (circular polarisirende Mittel, die sich in solche mit und ohne Axenrichtung zerfallen lassen). Die dritte (elliptisch polarisirende) endlich ist auf beide Ursachen zugleich zurückzuführen (Quarz etc.).

4. Drehung der Polarisationssebene und Depolarisation.

Für die Untersuchung der sogenannten Rotationspolarisation und der sie begleitenden Erscheinung der Depolarisation wenden wir uns wesentlich zu den Mitteln der beiden ersten Classen zurück und ziehen die der dritten Classe nur für die Richtung ihrer krystallographischen Hauptaxe hinzu.

Wenn nämlich jede der beiden rechts- und linkscircularen Wellen, welche sich mit ungleicher Geschwindigkeit und Absorption in diesen Mitteln fortpflanzen können, eine particuläre Lösung der Differentialgleichungen (I) und (II) bildet, so ist die allgemeinere Lösung offenbar die Coëxistenz von beiden, entsprechend den Beziehungen:

(XI) $\xi = \xi_1 + \xi_2$, $\eta = \eta_1 + \eta_2$, $\xi' = \xi_1 + \xi_2$, $\eta' = \eta_1 + \eta_2$,
worin unter den Particulärausschlägen die Ausdrücke (III) zu verstehen sind.

Denkt man sich insbesondere die Amplituden beider Kreiswellen als gleich, so wird die resultirende Bewegung der Aethertheilchen dargestellt durch:

1) v. Lang, Pogg. Ann. 140. p. 460. 1870.

$$(46) \quad \begin{cases} \xi = \mathfrak{A} [e^{-k_1 \delta} \cos(rt - m_1 \delta) + e^{-k_2 \delta} \cos(rt - m_2 \delta)], \\ \eta = \mathfrak{A} [e^{-k_1 \delta} \sin(rt - m_1 \delta) - e^{-k_2 \delta} \sin(rt - m_2 \delta)]. \end{cases}$$

Darin ist abkürzungsweise $(2\pi/\lambda)a = m$, $(2\pi/\lambda)b = k$, $2\pi/T = r$ gesetzt, und ist die bisherige Coordinate z durch $-\delta$ ersetzt, wo δ die Dicke der durchstrahlten Schicht bedeutet.

Und da für $\delta = 0$ beide Ausschläge sich resp. auf:

$$\xi = 2\mathfrak{A} \cos rt, \quad \eta = 0,$$

reduciren, so entspricht unserer Voraussetzung der Fall, dass in der Ebene $\delta = 0$ im Inneren des Mittels seitens einer spontan eingreifenden äusseren Kraft parallel der X -Axe lineare Schwingungen von der Amplitude $2\mathfrak{A}$ erregt werden.

Da der Theorie zufolge die beiden Differenzen $(a_1 - a_2)$ und $(b_1 - b_2)$ sich wechselseitig bedingen, so erscheint das bisher übliche Verfahren, von der letzteren einfach abzusehen, nicht mehr gerechtfertigt, sondern bedarf es einer eingehenden Untersuchung.

Vorstehende Ausdrücke lassen sich zunächst in bekannter Weise auf die Form bringen:

$$\xi = \mathfrak{A}_x \cos(rt - \chi_x), \quad \eta = \mathfrak{A}_y \cos(rt - \chi_y),$$

und für Amplitudenverhältniss $(\mathfrak{A}_y/\mathfrak{A}_x = \operatorname{tg} h)$ und Phasenunterschied $(d = \chi_x - \chi_y)$ ergibt sich leicht:

$$(47) \quad \begin{cases} \operatorname{tg}^2 h = \frac{1 - \frac{2e^{-(k_1+k_2)\delta}}{e^{-2k_1\delta} + e^{-2k_2\delta}} \cos(m_1 - m_2)\delta}{1 + \frac{2e^{-(k_1+k_2)\delta}}{e^{-2k_1\delta} + e^{-2k_2\delta}} \cos(m_1 - m_2)\delta}, \\ \operatorname{tg} d = \frac{e^{-2k_1\delta} - e^{-2k_2\delta}}{2e^{-(k_1+k_2)\delta}} \frac{1}{\sin(m_1 - m_2)\delta}. \end{cases}$$

Für $\operatorname{tg} \chi_x$ selbst erhält man:

$$(47_b) \quad \begin{cases} \operatorname{tg} \chi_x = \frac{e^{-k_1\delta} \sin m_1 \delta + e^{-k_2\delta} \sin m_2 \delta}{e^{-k_1\delta} \cos m_1 \delta + e^{-k_2\delta} \cos m_2 \delta}. \end{cases}$$

Die Bewegung der Aethertheilchen ist demzufolge eine elliptische, und zwar sind die Ellipsen-

axen nach Grössenverhältniss und Lage mit dem Abstand δ veränderlich. Setzt man das Axenverhältniss derselben $= \operatorname{tg} \Gamma$ und bezeichnet ihren Drehungswinkel gegen die Axen der Ebene $\delta = 0$ durch Ω , so hängen deren Werthe mit den vorstehenden (h, d) durch die Beziehungen zusammen:

$$\cos 2h = \cos 2\Gamma \cos 2\Omega, \quad \sin 2h \cos d = \cos 2\Gamma \sin 2\Omega \\ \sin 2h \sin d = \mp \sin 2\Gamma,$$

Beziehungen, welche ich schon früher an einem anderen Orte¹⁾ verwerthet habe, und welche sich durch Division in die vorstehend (p. 113) aufgeführten Gleichungen:

$$(XII) \quad \operatorname{tg} 2\Omega = \operatorname{tg} 2h \cos d, \quad \operatorname{tg} 2\Gamma = -\operatorname{tg} d \sin 2\Omega$$

zusammenziehen. Darin gibt zugleich das Vorzeichen von Γ den Sinn der jedesmaligen Umlaufsbewegung.

Wir wollen zunächst indess die Ausdrücke (47) für schwach absorbirte Strahlen und für mässige Abstände δ dadurch vereinfachen, dass wir die Exponentialfunctionen nach Potenzen von $-k\delta$ entwickeln, von diesen aber bloss die ersten beibehalten. Es reduciren sich dann die Amplituden auf:

$$\mathcal{A}_x = 2\mathcal{A} e^{-\frac{k_1 + k_2}{2}\delta} \cos \frac{m_1 - m_2}{2}\delta,$$

$$\mathcal{A}_y = -2\mathcal{A} e^{-\frac{k_1 + k_2}{2}\delta} \sin \frac{m_1 - m_2}{2}\delta,$$

und für den Phasenunterschied kommt:

$$\operatorname{tg} d = -\frac{(k_1 - k_2)\delta}{\sin(m_1 - m_2)\delta},$$

welcher Ausdruck insbesondere für $z = 0$ in den Anfangswerth:

$$\operatorname{tg} d_0 = -\frac{k_1 - k_2}{m_1 - m_2} = -\frac{b_1 - b_2}{a_1 - a_2}$$

übergeht. Endlich wird noch:

$$\operatorname{tg} \chi_x = \operatorname{tg} \frac{1}{2}(m_1 + m_2)\delta \left[1 - \frac{(k_1 - k_2) \sin(m_1 - m_2)\delta}{2 \sin(m_1 + m_2)\delta \cos^2 \frac{1}{2}(m_1 - m_2)\delta} \right].$$

Setzen wir jetzt die erstgewonnenen Ausdrücke in die Gleichungen (XII) ein, so kommt:

1) Ketteler, Carl's Repert. 16. p. 280. 1880 — Beibl. 4. p. 879. 1880. — Vgl. Billet, Traité d'optique physique. 2. p. 55.

$$\operatorname{tg} 2\Omega = -\operatorname{tg}(m_1 - m_2) \frac{\sin(m_1 - m_2) \delta}{\sqrt{\sin^2(m_1 - m_2) \delta + (k_1 - k_2)^2 \delta^2}},$$

$$\operatorname{tg} 2\Gamma = \frac{(k_1 - k_2) \delta}{\sin(m_1 - m_2) \delta} \sin 2\Omega.$$

Oder einfacher:

$$(48) \quad \left\{ \Omega = -\frac{m_1 - m_2}{2} \delta, \quad \Gamma = -\frac{k_1 - k_2}{2} \delta. \right.$$

Für schwach absorbirende circular polarisierende Mittel ist demnach 1) der Drehungswinkel der Axen der entstehenden Ellipse der Differenz der beiden Refractionscoefficienten sich zuordnenden inneren Wellenlängen (a/λ), ist ferner 2) das Verhältniss dieser Axen der Differenz der beiden Extinctionscoefficienten sich zuordnenden Absorptionen (b/λ), und sind 3) Drehungswinkel und Axenverhältniss der Dicke der durchstrahlten Schicht proportional. Damit geht denn die ursprünglich geradlinige Schwingung in immer flacher werdende elliptische über und erfährt so eine zunehmende Depolarisation.

Für diejenigen Strahlen endlich, für welche bereits die erste Potenz von:

$$-\frac{k_1 - k_2}{m_1 - m_2} = -\frac{\Gamma}{\Omega} = d_0$$

vernachlässigt werden darf, schreibt sich kürzer:

$$(49) \quad \left\{ \begin{aligned} \xi &= 2\mathfrak{A} e^{-\frac{k_1 + k_2}{2} \delta} \cos \frac{m_1 - m_2}{2} \delta \cos \left(rt - \frac{m_1 + m_2}{2} \delta \right) \\ \eta &= -2\mathfrak{A} e^{-\frac{k_1 + k_2}{2} \delta} \sin \frac{m_1 - m_2}{2} \delta \cos \left(rt - \frac{m_1 + m_2}{2} \delta \right). \end{aligned} \right.$$

In diesem ersten Extremfall bleiben folglich die Schwingungen der Aethertheilchen linear und liegen zugleich auf einer schraubenförmigen Fläche.

Für den zweiten Extremfall wäre dagegen $m_1 - m_2 = 0$, $d = d_0 = \pi/2$ und damit $\Omega = 0$, sodass diesmal die successiven gleichgerichteten Ellipsen eine völlig andere Fläche bilden.

Ich habe absichtlich diese Gegenüberstellung markirt, um auf das Einseitige derjenigen krystallographischen und chemischen Anschauung hinzuweisen, welche die Constitution

der
eig

zieh
nach
welc

trifft
entd
Abh
Dov
mit
satio
(k_1/k_2)
und
für
Diffe

eben
posit
Rech
laren
den
Pola
gele
digk
grös

wink
für e
Diffe

(50)

und v
larisa

1)

der in Rede stehenden unsymmetrischen Mittel als eine eigentlich schraubenförmige ansieht.

Wenden wir nunmehr die vorstehend erhaltenen Beziehungen auf die Versuche selbst an und führen zugleich nach Möglichkeit diejenigen Dispersionsausdrücke in sie ein, welche unter den Annahmen (I) und (II) entwickelt worden sind.

Was zunächst die Erscheinung der Depolarisation betrifft, so ist dieselbe von Dove an stark gefärbten Amethysten entdeckt, aber in ihren Einzelheiten und besonders in ihrer Abhängigkeit von der Farbe noch kaum studirt worden. Dove¹⁾ hat je nach der Färbung und Dicke der Schicht mit Leichtigkeit alle Uebergänge von der circularen Polarisation ($k_1/k_2 = \infty$) durch die elliptische hindurch zur linearen ($k_1/k_2 = 1$) hin verfolgen können. Ein Blick auf die Fig. 1 und 2 lehrt, dass derartige Beobachtungen am leichtesten für diejenigen Strahlen gelingen werden, für welche die Differenz der Refractionsindices im Minimum ist.

Die von letzterer abhängige Rotation der Polarisations-ebene (Drehung der Ellipsenachsen) ist Gleichung (48) zufolge positiv für $m_2 > m_1$ oder $a_2 > a_1$. Nun haben wir p. 94 die Rechtsdrehung als positiv genommen und dem rechtscircularen Strahle den Brechungsindex a_1 , dem linkscircularen den Index a_2 zugelegt. Man hat folglich den Satz: Die Polarisations-ebene wird nach rechts oder links abgelenkt, je nachdem die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der rechts- oder linkscircularen Welle die grössere ist.

Was ferner das Dispersionsgesetz dieses Rotationswinkels betrifft, so setzen wir in Ausdruck (48) die früher für ein einfaches, schwach absorbirendes Mittel erhaltenen Differenzen ($a_1 - a_2$) ein und nehmen fortan $z = 1$ mm.

Annahme (I) ergibt so vermöge Ausdruck 13:

$$(50) \quad \Omega = \frac{\pi f}{a} \frac{\mathfrak{D}}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2} \left(1 - \frac{2(\lambda^2 - \lambda_m^2)}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2} \right),$$

und wenn speciell für den Fall verschwindend kleiner Depolarisation noch einfacher geschrieben werden darf:

1) Dove, Pogg. Ann. 110. p. 284. 1860.

$$(50b) \quad \Omega = \frac{\pi f}{a} \frac{\mathfrak{D}}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2} = 2\pi \frac{f}{g} \left(\frac{b}{\lambda} \right),$$

so entspricht dem der Satz: In einem einfachen schwach depolarisirenden Mittel ist der einer bestimmten Farbe entsprechende Drehungswinkel der Polarisationssebene dem Absorptionscoefficienten des Mittels für diese Farbe (b/λ) genau proportional.

Annahme (II) dagegen würde verlangen:

$$(51) \quad \Omega = \frac{2\pi F}{a} \frac{\mathfrak{D}(\lambda^2 - \lambda_m^2)g\lambda^2}{[(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2]^2}.$$

Verweilen wir insbesondere bei denjenigen Substanzen, welche wie der Quarz dem Biot'schen Gesetze näherungsweise genügen. Um Annahme (I) mit letzterem in Einklang zu bringen, haben wir $\lambda = \lambda_m$ zu setzen, die Beobachtungen also auf die nächste Nähe der Absorptionsmitte zu beschränken. Für die benachbarten Wellenlängen, für welche $(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2$ noch immer klein gegen $g^2 \lambda^2$ bleibt, passt dann die Reihenentwicklung:

$$\frac{\mathfrak{D}}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2} = -\frac{\mathfrak{D}}{g^4} + \frac{\mathfrak{D}}{g^2} \left(1 + 2 \frac{\lambda_m^2}{g^2} \right) \frac{1}{\lambda^2} - \frac{\mathfrak{D} \lambda_m^4}{g^4} \frac{1}{\lambda^4},$$

deren einzelne Glieder sich mit dem gleichfalls von der Wellenlänge etwas beeinflussten Factor f/a in den Ausdruck zusammenfassen lassen:

$$(52a) \quad \Omega = -A + \frac{B}{\lambda^2} - \frac{C}{\lambda^4}.$$

Während die beiden ersten Glieder desselben bekanntlich die von Stefan¹⁾ verificirte Formel ausmachen, bilden die beiden letzten die neuerdings von Boltzmann²⁾ vorgeschlagene; nur ist in dieser das Vorzeichen beider Glieder das gleiche. Vorstehende Reihe bewahrt übrigens selbst in dem allgemeineren Fall, dass auch der zweite Factor des Ausdrucks (50) zu einigem Einfluss gelangte, noch ihre Gültigkeit.

Wenn wir denn jetzt die vollständigen Ausdrücke (50) oder (52) auf die Rotationspolarisation des Quarz in Anwendung bringen, so unterliegt es keinem Zweifel, dass sie

1) Stefan, Wien. Ber. 1. (2) p. 88. — Pogg. Ann. 122. p. 631. 1864.

2) Boltzmann, Pogg. Ann. Jbld. p. 128. 1874.

mit ihren drei Constanten die Beobachtungen noch genauer darstellen werden, als es die bisherigen zweiconstantigen Formeln schon jetzt thun. Diese Anwendung läuft übrigens darauf hinaus, dass wir die in einer früheren Abhandlung¹⁾ ausgesprochene Vermuthung, dass der Hauptsitz aller brechenden Kräfte im äussersten Ultraviolett gelegen und durch sehr beträchtliche Reibungsconstanten charakterisirt sei, hiermit auch auf die circularpolarisirenden Kräfte ausdehnen.

Da Annahme (II), wie leicht ersichtlich, dem Biot'schen Gesetze niemals entspricht, so ziehen wir den Schluss, dass wenigstens für alle diejenigen Medien, welche das erwähnte Gesetz näherungsweise befolgen, nur ungleiche Reibungskräfte, nicht dagegen ungleiche Molecularkräfte die Circularpolarisation bedingen.

Was noch die Rotationsdispersion zusammengesetzter Mittel betrifft, so wird sich auch diese auf die allgemeine Reihenform bringen lassen:

$$(52) \quad \Omega = A' + \frac{B'}{\lambda^2} + \frac{C'}{\lambda^4} + \dots,$$

aber Vorzeichen und Grössenverhältniss der einzelnen Glieder bleiben darin unbestimmt. Bemerkenswerther Weise findet Lommel²⁾, welcher mit Boltzmann $A' = 0$ setzt, dass z. B. für die Fraunhofer'sche Linie D die beiden (übrig bleibenden) Glieder des magnetischen Drehungswinkels des Schwefelkohlenstoffes sich ungefähr verhalten wie 3 : 1, während für die nämliche Linie sich dieses Verhältniss beim Quarz herausstellt wie 20 : 1.

Bezieht man endlich auch die dem Ausdruck (14) entsprechende directe Formel:

$$\Omega = \frac{\pi}{a} \sum \frac{f}{\lambda^2 - \lambda_m^2} \frac{\mathfrak{D}(\lambda^2 - \lambda_m^2)}{(\lambda^2 - \lambda_m^2)^2 + g^2 \lambda^2}$$

auf die magnetische Drehung und setzt irgend einen Mittelwerth des Factors $f/(\lambda^2 - \lambda_m^2)$, in welchem noch λ_m^2 vernachlässigt werden mag, vor das Summenzeichen, so schreibt sich sonach:

1) Ketteler, Wied. Ann. 12. p. 364. 1881.

2) Lommel, Wied. Ann. 14. p. 531. 1881.

$$\Omega = \pi f \frac{a^2 - 1}{a \lambda^2}.$$

Andererseits hat bekanntlich H. Becquerel¹⁾ seine Versuche über die magnetische Rotation in das wenig verschiedene empirische Näherungsgesetz:

$$\Omega = C \frac{n^3 (n^2 - 1)}{\lambda^2}$$

zusammengefasst.

Das Drehungsvermögen des Quarz haben Soret und Sarasin²⁾ zwischen den Fraunhofer'schen Linien *R* und *A* beobachtet und mit Zunahme der Wellenlänge den Formeln entsprechend abnehmend gefunden. Desains³⁾ hat dasselbe unter Anwendung strahlender Wärme sich (bis auf $\frac{1}{3}^0$) weiter vermindern gesehen, aber es scheint bei diesen Messungen unbestimmt geblieben zu sein, ob sich etwa schliesslich der Sinn der Rotation umkehrt.

Eine solche Umkehr zeigt in der That die Weinsäure als sogenannte Dispersionsanomalie.⁴⁾ Während man bisher genöthigt war, diese Erscheinung auf eine Coexistenz rechts- und linksdrehender Bestandtheile zurückzuführen, lehrt der Verlauf der Curven der Fig. 1 und 2, dass dieselbe auch möglich ist bei einem einfachen Mittel, und zwar sowohl nach der einen wie nach der anderen Annahme.

Da endlich die Differenzen $(a_1 - a_2)$, resp. $(b_1 - b_2)$, wie sie sich aus sämtlichen Formeln dieser Abhandlung ergeben, im wesentlichen proportional sind den Factoren $(a^2 - b^2 - 1)$, resp. $2ab$, diese letzteren sich aber parallel der Dichtigkeit ändern, so hat man noch den allgemeingültigen Satz: Drehung der Polarisationssebene und Depolarisation verhalten sich nahezu wie die Dichtigkeit.

Wie schon erwähnt, ist das Axenverhältniss der resul-

1) H. Becquerel, *Compt. rend.* **90**. p. 1407. 1880. Beibl. **4**. p. 808. 1880.

2) Soret und Sarasin, *Compt. rend.* **83**. p. 818. 1877. *Pogg. Ann.* **157**. p. 447. 1877.

3) Desains, Beibl. **1**. p. 392. 1877.

4) Vgl. Landolt, *Chem. Ber.* **13**. p. 2329. 1880. Beibl. **5**. p. 298. 1881.

tirenden Bahnellipse bisher irrthümlicher Weise meist gleich Null angenommen, resp. vernachlässigt worden. Um daher einer weiteren experimentellen Untersuchung desselben eine vollkommen streng theoretische Unterlage zu geben, dazu soll der folgende letzte Abschnitt dienen.

5. Die circulare Reflexion und Refraction.

Die allgemeinen Grenz- oder Uebergangsbedingungen des Lichtes sind wiederholt von mir aufgestellt und angewandt worden.¹⁾ Beschränken wir uns auch in diesem fünften Abschnitt auf senkrechte Incidenz, so schreiben sich dieselben wie folgt:

$$(XIII) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{d\xi}{dx} + \frac{d\xi_R}{dx} = \frac{d\xi_D}{dx}, \quad \frac{d\eta}{dx} + \frac{d\eta_R}{dx} = \frac{d\eta_D}{dx} \\ \frac{d\xi}{dz} + \frac{d\xi_R}{dz} = \frac{d\xi_D}{dz}, \quad \frac{d\eta}{dz} + \frac{d\eta_R}{dz} = \frac{d\eta_D}{dz} \end{array} \right\} z = 0.$$

Dabei ist das bisherige Coordinatensystem zu Grunde gelegt, bei welchem die Z-Axe mit dem Lothe, und die XY-Ebene mit der Trennungsfläche beider Mittel zusammenfällt. Die angehängten Indices R, D beziehen sich auf das reflectirte, resp. durchgehende Licht.

Wir denken uns im Folgenden das erste Mittel als ideell durchsichtig, und wenn wir dafür der Einfachheit wegen geradezu den freien Aether supponiren, so werden sich doch die abzuleitenden Formeln mit Leichtigkeit auf jedes andere praktisch durchsichtige Mittel verwendbar machen lassen.

Dies vorausgesetzt, haben wir, sofern bekanntlich ausschliesslich die Schwingungen der Aethertheilchen in Betracht kommen, für eine als einfallend gedachte circulare Welle die Componenten:

$$(XIV_a) \quad \xi = \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{z}{\lambda} \right), \quad \eta = \pm \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{z}{\lambda} \right),$$

ferner für die reflectirte:

$$(XIV_b) \quad \left\{ \begin{array}{l} \xi_R = \Re \cos \left[2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{z}{\lambda} \right) - \chi_R \right], \\ \eta_R = \pm \Re \sin \left[2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{z}{\lambda} \right) - \chi_R \right], \end{array} \right.$$

1) Ketteler, Wied. Ann. 3. p. 83. 1878. — 7. p. 107. 1879. — Berl. Monatsb. Nov. 1879. p. 909.

und für die durchgehende:

$$(XIV_e) \quad \begin{cases} \xi_D = \mathfrak{D} e^{\frac{2\pi}{\lambda} b z} \cos \left[2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{az}{\lambda} \right) - \chi_D \right], \\ \eta_D = \pm \mathfrak{D} e^{\frac{2\pi}{\lambda} b z} \sin \left[2\pi \left(\frac{t}{T} + \frac{az}{\lambda} \right) - \chi_D \right]. \end{cases}$$

Die Substitution dieser Ausdrücke in Gleichungen (XIII) führt zu vier Bedingungen, die zu je zweien identisch sind. Es sind die nämlichen, welche auch für inactive Mittel gelten, und welche die explicite Berechnung der unbekannten \mathfrak{R} , \mathfrak{D} , χ_R , χ_D gestatten.

Beschränken wir uns zuerst auf reflectirtes Licht und geben den Attributen desselben etwa bei einfallendem rechts-circularen Licht den Index 1, bei einfallendem linkscircularen den Index 2. Man hat alsdann zufolge früheren Arbeiten¹⁾:

$$(54) \quad \begin{cases} \mathfrak{R}_1^2 = \frac{(a_1 - 1)^2 + b_1^2}{(a_1 + 1)^2 + b_1^2}, & \operatorname{tg} \chi_{R_1} = \frac{2b_1}{a_1^2 + b_1^2 - 1}, \\ \mathfrak{R}_2^2 = \frac{(a_2 - 1)^2 + b_2^2}{(a_2 + 1)^2 + b_2^2}, & \operatorname{tg} \chi_{R_2} = \frac{2b_2}{a_2^2 + b_2^2 - 1}. \end{cases}$$

Und lässt man endlich linear polarisirtes Licht einfallen, dessen Schwingungen der X -Axe parallel sind, so entspricht demselben die Superposition zweier gleich intensiver, entgegengesetzt rotirender Kreiswellen:

$$\xi = \cos(rt - s_3) + \cos(rt - s_3), \quad \eta = \sin(rt - s_3) - \sin(rt - s_3).$$

Die sich ihr zuordnende Schwingungsbewegung des reflectirten Lichtes ist dann darstellbar durch die analogen Ausdrücke:

$$(55) \quad \begin{cases} \xi = \mathfrak{R}_1 \cos(rt + s_3 - \chi_1) + \mathfrak{R}_2 \cos(rt + s_3 - \chi_2) \\ \eta = \mathfrak{R}_1 \sin(rt + s_3 - \chi_1) - \mathfrak{R}_2 \sin(rt + s_3 - \chi_2). \end{cases}$$

Darin ist abkürzungsweise $2\pi/T = r$, $2\pi/\lambda = s$ und $z = -3$ gesetzt worden.

Bringen wir letztere auf die Form:

$$\xi = \mathfrak{A}_x \cos(rt - \chi_x), \quad \eta = \mathfrak{A}_y \cos(rt - \chi_y),$$

so findet sich:

1) Ketteler, Wied. Ann. 1. p. 237. 1877.

$$(56) \quad \begin{cases} \Re_z^2 = \Re_1^2 + \Re_2^2 + 2\Re_1\Re_2 \cos(\chi_1 - \chi_2), \\ \Re_y^2 = \Re_1^2 + \Re_2^2 - 2\Re_1\Re_2 \cos(\chi_1 - \chi_2), \\ \operatorname{tg} d = \operatorname{tg}(\chi_x - \chi_y) = \frac{\Re_1^2 - \Re_2^2}{2\Re_1\Re_2 \sin(\chi_1 - \chi_2)}. \end{cases}$$

Das reflectirte Licht ist sonach elliptisch polarisirt, und setzt man bei bekanntem $a_1, b_1; a_2, b_2$ die Ausdrücke (54) hierin ein, so erhält man mit Beihülfe der Gleichungen (XII) auch den Drehungswinkel und das Grössenverhältniss der Ellipsenaxen.

Dabei möge erwähnt werden, dass die in den Ausdrücken (54) vorkommenden Refractions- und Extinctionscoëfficienten nicht blos absolute, sondern auch relative sein können, sodass man es in der Hand hat, \Re_1 und \Re_2 beliebig klein, und χ_1 und χ_2 beliebig gross zu machen.

Hier möge die Durchführung des einfacheren Falles genügen, dass b gegen $a^2 - 1$ klein ist und b^2 vernachlässigt werden darf. Man hat dann:

$$\operatorname{tg} h = \frac{\Re_1 - \Re_2}{\Re_1 + \Re_2} = \frac{\Re_1 - \Re_2}{2\Re}, \quad \operatorname{tg} 2h = \frac{\Re_1 - \Re_2}{\Re},$$

$$\operatorname{tg} d = \frac{\Re_1 - \Re_2}{\Re(\chi_1 - \chi_2)}.$$

Weiter geben die Ausdrücke (54):

$$\frac{\Re_1 - \Re_2}{\Re} = \frac{2(a_1 - a_2)}{a^2 - 1}, \quad \chi_1 - \chi_2 = \frac{2b}{a^2 - 1} \left(\frac{b_1 - b_2}{b} - \frac{a_1^2 - a_2^2}{a^2 - 1} \right).$$

Folglich wird: $\operatorname{ctg} d = \frac{b_1 - b_2}{a_1 - a_2} - \frac{2ab}{a^2 - 1}.$

Nunmehr geben die Gleichungen (XII):

$$(57) \quad \begin{cases} \Omega = \frac{a_1 - a_2}{a^2 - 1} \frac{\frac{b_1 - b_2}{a_1 - a_2} - \frac{2ab}{a^2 - 1}}{\sqrt{1 + \left(\frac{b_1 - b_2}{a_1 - a_2} - \frac{2ab}{a^2 - 1} \right)^2}}, \\ \Gamma = -\frac{a_1 - a_2}{a^2 - 1} \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{b_1 - b_2}{a_1 - a_2} - \frac{2ab}{a^2 - 1} \right)^2}}. \end{cases}$$

Von grösserem Interesse erscheint der Fall, dass das Licht von einem ersten Mittel aus in eine planparallele Schicht eines circularpolarisirenden Mit-

tels eindringt und nach einer zweimaligen Brechung in das erste Mittel wieder zurücktritt.

Einer einfallenden circularen Welle entsprechen diesmal¹⁾ bei senkrechter Incidenz die Ausdrücke:

$$(\mathfrak{D}\mathfrak{D}_i)^2 = \frac{16(a^2 + b^2)}{[(a+1)^2 + b^2]^2}, \quad \text{tg}(\chi + \chi_i) = \frac{[1 - (a^2 + b^2)]b}{2(a^2 + b^2) + (1 + a^2 + b^2)a},$$

wo \mathfrak{D} , \mathfrak{D}_i die Schwächungscoefficienten der äusseren und inneren Brechung und χ , χ_i die zugehörigen Phasenänderungen sind. Vernachlässigt man b^2 und specialisirt, so kommt:

$$(58) \quad \begin{cases} (\mathfrak{D}\mathfrak{D}_i)_1 = \frac{4a_1}{(a_1 + 1)^2}, & \text{tg}(\chi + \chi_i)_1 = -\frac{b_1 a_1 - 1}{a_1 a_1 + 1}, \\ (\mathfrak{D}\mathfrak{D}_i)_2 = \frac{4a_2}{(a_2 + 1)^2}, & \text{tg}(\chi + \chi_i)_2 = -\frac{b_2 a_2 - 1}{a_2 a_2 + 1}. \end{cases} \quad (61)$$

Ist endlich das einfallende Licht linear, so werden die Schwingungen des austretenden Lichtes dargestellt durch:

$$(59) \quad \begin{cases} \xi = \mathfrak{A}_1 \cos(rt - m_1\zeta - \vartheta_1) + \mathfrak{A}_2 \cos(rt - m_2\zeta - \vartheta_2), \\ \eta = \mathfrak{A}_1 \sin(rt - m_1\zeta - \vartheta_1) - \mathfrak{A}_2 \sin(rt - m_2\zeta - \vartheta_2). \end{cases}$$

Darin ist gesetzt worden:

$$(59_b) \quad \begin{cases} \mathfrak{A}_1 = \frac{4a_1 e^{-k_1\zeta}}{(a_1 + 1)^2}, & \mathfrak{A}_2 = \frac{4a_2 e^{-k_2\zeta}}{(a_2 + 1)^2}, \\ \vartheta_1 = (\chi + \chi_i)_1, & \vartheta_2 = (\chi + \chi_i)_2, \end{cases} \quad (62)$$

und haben die Grössen r , m , k die frühere Bedeutung.

Reduciren wir wieder auf die Formen:

$$\xi = \mathfrak{A}_x \cos(rt - \chi_x), \quad \eta = \mathfrak{A}_y \cos(rt - \chi_y),$$

so findet sich diesmal:

$$(60) \quad \begin{cases} \mathfrak{A}_x^2 = \mathfrak{A}_1^2 + \mathfrak{A}_2^2 + 2\mathfrak{A}_1\mathfrak{A}_2 \cos[(m_1 - m_2)\zeta + (\vartheta_1 - \vartheta_2)] \\ \mathfrak{A}_y^2 = \mathfrak{A}_1^2 + \mathfrak{A}_2^2 - 2\mathfrak{A}_1\mathfrak{A}_2 \cos[(m_1 - m_2)\zeta + (\vartheta_1 - \vartheta_2)] \\ \text{tg } d = \frac{\mathfrak{A}_1^2 - \mathfrak{A}_2^2}{2\mathfrak{A}_1\mathfrak{A}_2 \sin[(m_1 - m_2)\zeta + (\vartheta_1 - \vartheta_2)]}. \end{cases}$$

Um die Attribute der Austrittsellipse zu erhalten, mögen bei der Entwicklung der Exponentialfunctionen der Ausdrücke (59_b) nur die ersten Potenzen von $k\zeta$ beibehalten werden. Alsdann erhält man nahezu:

$$h = -\frac{1}{2}[(m_1 - m_2)\zeta + (\vartheta_1 - \vartheta_2)].$$

1) Ketteler, Wied. Ann. 3. p. 294. 1878.

Und sofern ebenso bei der Entwicklung von $\operatorname{tg} d$ die zweiten Potenzen von k und m , resp. von $(b_1 - b_2)$ und $(a_1 - a_2)$ vernachlässigt werden, erhält man:

$$\operatorname{tg} d = \frac{\frac{a_1 - a_2}{a} - k \delta \left(\frac{a_1 - a_2}{a} \frac{a - 1}{a + 1} + \frac{k_1 - k_2}{k} \right)}{\sin [(m_1 - m_2) \delta + (\vartheta_1 - \vartheta_2)]}.$$

Demzufolge geben die beiden Formeln (XII) nahezu:

$$(61) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Omega = - \left[\frac{\pi}{\lambda} (a_1 - a_2) \delta + \frac{1}{2} (\vartheta_1 - \vartheta_2) \right] \\ \Gamma = - \frac{\pi}{\lambda} b \delta \left(\frac{b_1 - b_2}{b} + \frac{a_1 - a_2}{a} \frac{a - 1}{a + 1} \right) - \frac{1}{2} \frac{a_1 - a_2}{a} \frac{a - 1}{a + 1}. \end{array} \right.$$

Die zweite derselben reducirt sich selbstverständlich für $a = 1$ auf den für diesen Fall direct gefundenen Ausdruck (48_b):

$$\Gamma = - \frac{k_1 - k_2}{2} \delta.$$

In der ersteren hat $(\vartheta_1 - \vartheta_2)$ den Werth:

$$(62) \quad \vartheta_1 - \vartheta_2 = \frac{b}{a} \frac{a - 1}{a + 1} \left[\frac{a_1 - a_2}{a} \left(1 - \frac{2a}{a^2 - 1} \right) - \frac{b_1 - b_2}{b} \right],$$

welcher gleichfalls für $a = 1$ verschwindet.

In diesem allgemeineren Fall sind also Drehungswinkel der Polarisationssebene und Depolarisation nicht mehr einfach der Schichtendicke proportional. Zur molecularen Drehung und Depolarisation addirt sich eine Drehung und Depolarisation der Grenzflächen, und der Depolarisationscoefficient ist ebenfalls geändert.

Durch gegenwärtige Abhandlung findet die systematisch von mir durchgeführte Theorie der Lichtbewegung in und an den ponderablen Mitteln ihren vorläufigen Abschluss. Ich erlaube mir, eine Aufzählung derjenigen Erscheinungen hier folgen zu lassen, welche durch meine bisherigen Untersuchungen schon befriedigend und einheitlich erklärt, d. h. auf die Annahme des Zusammenschwingens der Aether- und Körpertheilchen zurückgeführt sind. Die erwähnten Arbeiten enthalten:

1) Theorie der Refraction und Absorption oder der *Dispersion des Lichtes in absorbirenden isotropen und anisotropen Mitteln*, einschliesslich des *Dichroismus* und der *Dispersion der Aen.*

2) Theorie der Interferenzerscheinungen *dichroitischer*, senkrecht zur Axe geschliffener Platten im polarisirten Licht.

3) Theorie der *circular und elliptisch polarisirenden Mittel*.¹⁾

4) Theorie der *bewegten Mittel*.

5) Theorie des *Ueberganges des Lichtes zwischen absorbirenden isotropen und anisotropen Mitteln* und insbesondere der sogenannten *Metalreflexion*.

6) Theorie des *Ueberganges des Lichtes zwischen bewegten Mitteln*.

7) Theorie der *Totalreflexion* an isotropen Mitteln.

8) Andeutungen zur Theorie der früher sogenannten *elliptischen Polarisation der durchsichtigen Mittel*.

In Beziehung freilich auf die Erscheinungen der Phosphorescenz und Fluorescenz (sowie auf die Erklärung der positiven und negativen Reflexion) bleiben weitere Arbeiten erforderlich. Leider ist diese Materie allzusehr verwickelt und ermangelt anscheinend auch noch einer umfassenden, controversfreien experimentellen Behandlung, als dass eine strenge und nüchterne Theorie derselben schon jetzt versucht werden könnte.²⁾

Bonn, Ende Januar 1882.

1) Nachträgliche Bemerkung. Kurz nach Abschluss vorstehender Arbeit habe ich heute, den 6. Februar, aus einem gerade einlaufenden Correcturbogen zu Wied. Ann. Märzheft ersehen, dass Hr. Lommel seiner ersten, p. 88 citirten Abhandlung über circular polarisirende Mittel eine solche über elliptisch polarisirende Mittel hat folgen lassen. Noch sind mir Inhalt und Form derselben unbekannt.

2) Auf die jüngste Arbeit des Hrn. von Lang (Wien. Ber. Juni 1881) über die Brechungsquotienten „concentrirter“ Cyaninlösungen wird von anderer Seite eine Entgegnung vorbereitet.

V. Ueber die Aenderung des Farbentones von Spectralfarben und Pigmenten bei abnehmender Lichtstärke; von E. Albert.

(Hierzu Taf. II Fig. 3—17.)

In der Sammlung physiologischer Abhandlungen von Preyer, I. Reihe, 7. Heft, erschien unter dem Titel: „Ueber die Abhängigkeit der Farbenempfindung von der Lichtstärke“ eine Arbeit von Dr. A. Chodin, welche sich in ihrem ersten Theile mit demselben Thema beschäftigt. Chodin betont hierin die vollständige Analogie des Verhaltens von Pigmenten und Spectralfarben und kommt zu dem Schlusse, dass bei Abschwächung des Lichtes nicht Blau und Violett, sondern Gelb, Orange und Grün überwiegen; er bestätigt hiermit die Angaben Aubert's¹⁾, setzt sich dagegen in Widerspruch mit denen anderer.

So bemerkte Purkinje, dass Pigmente bei geringerer Beleuchtung farblos erscheinen, und dass Blau bei geringerer Helligkeit sichtbar wurde. Dove fand, dass Farben bei wechselnder Beleuchtungsstärke auch verschiedene Helligkeitsschwankungen erleiden. Die Beobachtung, dass das Blau bei geringerer Beleuchtung als das Roth sichtbar ist, machte er in einer Gemäldegallerie bei eintretender Abenddämmerung; dasselbe wurde in unabhängiger Weise von Grailich bemerkt.

Diesen Widerspruch sucht Chodin dahin zu erklären, dass die eben genannten Forscher nicht streng zwischen Lichteindruck und Farbeneindruck unterschieden.

Ich verweise wegen des Näheren auf die betreffende Abhandlung selbst.

Helmholtz machte Versuche mit Spectralfarben, welche den Angaben Chodin's direct entgegengesetzt sind. Der Versuch von Helmholtz²⁾ ist im wesentlichen folgender: In einem objectiven Spectrum werden durch einen Schirm mit zwei Spalten zwei Strahlengattungen isolirt, im betref-

1) Aubert, Physiologie der Netzhaut. p. 125.

2) Helmholtz, Phys. Optik. p. 317.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XVI.

fenden Falle waren dies Gelb und Violett. Das Violett erschien dem Auge natürlich dunkler als das Gelb; durch Erweiterung des dem Violett entsprechenden Spaltes konnte diese Helligkeitsdifferenz ausgeglichen werden. Wurde dann der Spalt vor dem Prisma, der die Lichtquelle für das erzeugte Spectrum war, verkleinert und somit die ganze Lichtmasse geschwächt, so machte sich diese Schwächung im Gelb stärker bemerkbar als im Violett.

Chodin wendet hiergegen ein, dass wir keine Mittel haben, die Helligkeit verschiedener Spectralfarben subjectiv gleich zu machen, da sie nach Qualität verschiedene Empfindungen geben. Ich kann den Einwand in dieser Form nicht für richtig erachten, obwohl dieselbe Ansicht auch von anderen vertreten wird. So sagt Siemens¹⁾: „Eine Vergleichung der durch unser Sehorgan hervorgerufenen Helligkeitsunterschiede ist unausführbar und ganz individuell. Ein richtiges Photometer sollte verschiedenartiges Licht dann als gleich angeben, wenn es uns in gleicher Weise entfernte Objecte erkennbar macht. Mit der Empfindung gleicher Helligkeit fällt diese Eigenschaft durchaus nicht zusammen. Betrachtet man eine Landschaft abwechselnd durch ein blaues und ein gelbes Glas, so erscheint sie im letzteren Falle viel heller, aber es ist darum, wenn das gelbe Glas viel Licht absorbirt, nicht ausgeschlossen, dass man durch das blaue Glas die Gegenstände viel deutlicher erkennt.

Das blaue Licht, welches in unser Auge gelangt, hat in diesem Falle für uns einen höheren Beleuchtungswerth, wenn es auch die geringere Helligkeitsempfindung hervorruft.“

Die Beobachtung an der Landschaft kann unter Umständen ganz richtig sein; dennoch glaube ich, lassen sich berechnete Einwände gegen den Satz erheben, dass gleiche Helligkeitsempfindung mit gleichem Beleuchtungswerth durchaus nicht zusammenfalle.

Ich will hier einen Versuch mittheilen, der Aufschluss über diese beiderseitigen Beziehungen gibt.

Eine Scheibe von weissem Carton wurde in der aus Fig. 3, 4 und 5 ersichtlichen Weise mit einem 1 mm breiten Schlitz

1) Siemens, Wied. Ann. 2. p. 547. 1877.

verse
Mess
beli
An d
angel
herv
weiss
dann
von
blieb
gesch
bewe

der s
dem
nähe
grau
werd
ganz
Tage
welch
Führ
einen
Heli
müss
seine
der
ferne
die A
Stree
der v
ständ
schie
aber,
jeder
diese
Sehe
Bele

versehen; in einer Führung längs dieses Schlitzes lief ein Messingklotz mit Schraube, welcher durch eine Mutter in beliebiger Entfernung vom Mittelpunkte fixirt werden konnte. An dem Klötzchen war ein Metallstreifen von 1 mm Breite angelöthet, welcher durch den Schlitz der weissen Scheibe hervorragte und in der Weise umgebogen war, dass er die weisse Scheibe eben nicht berührte; längs des Schlitzes war dann auf den Carton ein Papierstreifen so aufgeklebt, dass von der Länge des Metallstreifens nur noch 1 mm sichtbar blieb. Der Metallstreifen wurde in einer Flamme mit Russ geschwärzt, und es war somit auf einer weissen Scheibe ein beweglicher, 1 qmm grosser schwarzer Index gegeben.

Wird diese Scheibe in Rotation versetzt, so mischt sich der schwarze Index mit um so weniger Weiss, je näher er dem Mittelpunkte des Kreises ist, und mit um so mehr, je näher er der Peripherie ist; die dadurch sich bildenden grauen Kreise werden im letzteren Falle immer schwächer werden und bei einer gewissen Entfernung vom Mittelpunkt ganz verschwinden. Es lässt sich nun z. B. im diffusen Tageslichte leicht diejenige Entfernung ausfindig machen, in welcher der graue Kreis eben noch erkannt werden kann. Führt man die rotirende Scheibe in diesem Zustande in einen Lichtkegel ein, der durch directes Sonnenlicht mittelst Heliostaten und eines Linsensystems erzeugt worden, so müsste, falls Fechner's psychophysisches Gesetz in allen seinen Consequenzen richtig wäre, der graue Ring sowohl in der grössten Nähe des Brennpunktes, wie in grösster Entfernung von demselben gleich deutlich erkennbar bleiben; die Abweichungen von eben genanntem Gesetze gestatten, die Strecke zu bezeichnen, innerhalb welcher der graue Ring auf der weissen Scheibe noch sichtbar ist. Man kann unter Umständen den Index noch weiter nach der Peripherie zu verschieben, ohne dass derselbe unsichtbar wird, die Strecke aber, innerhalb welcher er sichtbar ist, wird sich verkleinern; jedenfalls enthält der Lichtkegel auf irgend einem Punkte dieser Strecke diejenige Lichtmenge, welche das deutlichste Sehen ermöglicht, also im Sinne von Siemens den grössten Beleuchtungswerth hat.

(Ich bemerke, dass ich mittelst dieser Vorrichtung einen grauen Ring noch sehe, wenn der Unterschied der Helligkeit $\frac{1}{300}$ ist, während bei Helmholtz das höchste ein Unterschied von $\frac{1}{167}$ war.)

Da nun nach Helmholtz¹⁾ die Empfindungsstärke nicht proportional der objectiven Lichtstärke wächst, so tritt durch eine Vergrößerung dieser Intensität, welche ich als normale bezeichnen möchte, eine Verringerung der bestehenden Differenzen ein, in der Weise, dass die von der weissen Scheibe herrührende Helligkeitsempfindung sich hierbei bereits einem Maximum nähert, und deshalb die Stärke dieser Empfindung nicht in gleichem Maasse wächst, wie für den schwarzen Index. Das Umgekehrte findet statt bei einer Verringerung der Intensität.

Ist der graue Ring unsichtbar infolge zu starker Beleuchtung, so kann er ohne eine Ortsänderung der rotirenden Scheibe in dem Lichtkegel und bei gleichbleibender Entfernung des Index vom Mittelpunkt wieder sichtbar gemacht werden durch Einschaltung eines kleineren Diaphragmas in das Linsensystem oder eines Rauchglases in den Gang der Lichtstrahlen, oder indem man das Rauchglas vor das Auge hält und die rotirende Scheibe dadurch betrachtet.

Man wird nun wohl kaum dem Rauchglas einen grösseren Beleuchtungswerth zuschreiben wie einem farblosen, und doch verhält sich in unserem Falle das Rauchglas zu dem freien Auge wie das uns dunkel erscheinende blaue Glas zu dem hellen gelben bei der Betrachtung einer sonnenbeschienenen Landschaft. Es wird in derselben von manchen Gegenständen Licht in einer Stärke reflectirt werden, welche diejenige im Lichtkegel mit dem grössten Beleuchtungswerth bedeutend übertrifft. An solchen Gegenständen werden sofort mehr Details erkennbar, wenn eine Wolke die directe Sonnenbeleuchtung verhindert: es ist uns schwer einzusehen, dass derselbe Erfolg leichter durch ein dunkles blaues, wie durch ein helles gelbes Glas erzielt wird.

Hierbei werden aber durch das blaue Glas einzelne

1) Helmholtz, Phys. Opt. p. 309—316.

Gegenstände nicht bloß deutlicher gesehen, wie durch das gelbe, sondern auch deutlicher wie mit freiem Auge. Es werden aber in der Landschaft auch Intensitäten vorkommen, die unter der normalen Lichtstärke sind. Selbstverständlich kann in diesem Falle durch ein farbiges Medium oder ein Rauchglas nicht mehr wahrgenommen werden wie mit freiem Auge.

Es fragt sich hier nur, ob durch das uns dunkler erscheinende blaue Glas mehr Einzelheiten wahrgenommen werden können wie durch das gelbe, z. B. bei den Helligkeitsunterschieden, die sie beide im Zustande der Sättigung haben. Dies muss entschieden verneint werden.

Was nun die Beziehungen zwischen gleicher Helligkeitsempfindung und gleichem Beleuchtungswerth bei verschiedenfarbigem Licht betrifft, so ist erstere als eine Annäherung an den letzteren zu betrachten.

Wenn durch zwei verschiedenfarbige Medien der graue Ring eben noch gesehen werden kann, so heisst dies doch nichts anderes, als dass beide physiologisch gleichwerthige Quantitäten Licht absorbiren und durchlassen, und insofern können sie, obwohl von verschiedener Qualität, dennoch sowohl unter sich, als auch mit einer entsprechenden Quantität weissen Lichtes in betreff ihrer Helligkeit als subjectiv gleichgeartet betrachtet werden. Nun verhält sich der gleiche Beleuchtungswerth zur gleichen Helligkeitsempfindung wie eine Messung zu einer Schätzung. Sind die Unterschiede recht gross, dann werden wir mit unserer Schätzung nicht im Zweifel sein, z. B. ein gesättigtes Blau wird uns unter allen Umständen dunkler erscheinen als ein gesättigtes Gelb. Auf Kosten der Sättigung kam das Blau so viel heller gemacht werden, dass es sich dem Gelb nähert; es wird auch ein Moment kommen, wo man beide für gleich hell hält, aber man kann dies nicht annähernd mit der gleichen Sicherheit behaupten, wie z. B. von zwei grauen Körpern.

Unser Urtheil wird hierbei auch Täuschungen unterliegen, indem wir gewiss geneigt sind, die Farbe, die im gesättigten Zustande die dunklere ist, nachher bei gleichem Beleuchtungswerthe für die hellere zu halten.

Trotz dieser Unsicherheit, die wir bei der Vergleichung verschiedener Qualitäten an den Tag legen, besitzen doch die Farben, die wir für gleich hell schätzen, unter allen Umständen eher einen gleichen Beleuchtungswerth, als solche, denen wir starke Helligkeitsdifferenzen zuerkennen, sodass man also nicht mit Siemens behaupten kann, „gleiche Helligkeitsempfindung fiele durchaus nicht mit gleichem Beleuchtungswerthe zusammen.“

Ein Ausgleich der Helligkeit, wie er von Helmholtz vorgenommen wurde, war also nicht bloß berechtigt, sondern er bot die einzige Möglichkeit, das Verhalten der verschiedenen Partien des Spectrums angehörigen homogenen Farben bei Lichtabschwächung zu erkennen.

Es ist eine vollkommene Verkennung der bestehenden Beziehungen, wenn Chodin nach seinen Einwürfen gegen den Versuch von Helmholtz zu dem Schlusse kommt, wir müssten uns mit jenen reinen, isolirten und gesättigten Farben begnügen, welche wir im Spectrum haben, und solche Farben verhielten sich bei Verringerung der Lichtintensität wie Pigmentfarben, bei welchen Gelb, Orange und Grün bei Abschwächung des Lichtes überwiegen. Der Versuch Helmholtz kann ganz gut neben den von Chodin beobachteten Veränderungen des Spectrums bestehen; auf keinen Fall dürfen diese mit den Veränderungen der Pigmentfarben in einen solchen Zusammenhang gebracht werden, wie dies von Chodin geschehen ist.

Um diese Behauptung zu beweisen, ist es nöthig, die Veränderungen der Spectralfarben zu besprechen.

Schon vor Chodin hat v. Bezold¹⁾ über diesen Gegenstand Untersuchungen angestellt, allerdings zu anderen Zwecken. Die Beobachtungen wurden an einem objectiven Spectrum angestellt, die Helligkeitsänderungen durch Diaphragmen hervorgerufen.

v. Bezold²⁾ kam zu dem Resultate, dass bei Verminderung des Lichtes die rothen Töne immer weiter gegen die Mitte des Spectrums zuschreiten. Die Umgebung von D

1) v. Bezold, Pogg. Ann. **150**. p. 238. 1873.

2) l. c.

zeigt die Farbe der Mennige, Gelb verschwindet ganz, und erst ein wenig vor der Mitte zwischen *D* und *E* beginnt das Grüne und erstreckt sich noch etwas über *F* hinaus, wo es ohne jede weitere Vermittelung an Violett grenzt.

Man hat nur drei Farben, Roth, Violett und Grün vor sich, hierbei ist das violette Ende noch nicht merklich verkürzt, wohl aber das rothe, welches jedoch gegen die brechbarere Seite verschoben erscheint.

Vermindert man die Helligkeit noch mehr, so wird zuerst das Violett gänzlich unsichtbar, das Roth erscheint Braunroth, das Grün blasst ab. Allmählich wird auch das Braunroth unsichtbar, und nur der mittlere Theil bleibt noch in blassgrünem Tone sichtbar. Zuletzt verschwindet auch hier die Farbenempfindung, ohne dass deshalb die Lichtempfindung aufhört, man kann sogar die Fraunhofer'schen Linien auf matt weisslichem Grunde erblicken.

v. Bezold erblickte darin, dass Roth, Grün und Violett eine so hervorragende Rolle bei diesen Untersuchungen spielten, einen Stützpunkt der Young-Helmholtz'schen Theorie dreier physiologischer Grundfarben.

Gegen diese Beobachtungen liesse sich nur einwenden, dass dieselben nicht mit isolirten Partien, sondern bei vollem Spectrum gemacht wurden, wobei Täuschungen durch Contrasterscheinungen nicht ausgeschlossen sind.

Chodin hat bei seinen Untersuchungen diesen möglichen Misstand beseitigt, indem er die einzelnen Farben durch einen metallenen Schieber mit verticalen Spalten, welcher hinter das Ocular seines Spectroskops eingeschaltet wurde, isoliren konnte. Die Beobachtung geschah in subjectiver Weise, die Verdunkelung wurde durch ein System von zehn Rauchgläsern erzielt, welche successive ausgeschaltet werden konnten. Die Methode mit Rauchgläsern ist entschieden nicht einwurfsfrei.

Seine beobachteten Veränderungen weichen in einzelnen Punkten von den v. Bezold'schen ab. Chodin sagt selbst hierüber: „Eine Differenz besteht darin, dass nach v. Bezold Violett sich lange nicht so verschmälert, und auch Roth

nicht, welches sich nach ihm nur nach dem Centrum verschiebt.“ Für das Roth kann ich eine in Betracht kommende Differenz nach Vergleichung der beiderseitigen Originalangaben nicht finden. Ferner ist bei v. Bezold die letzte sichtbare Farbe Grün, bei Chodin ein Gelblichröthlich und dunkles Rothorange. Chodin führt diese Abweichung darauf zurück, dass v. Bezold seine Untersuchungen nicht mit isolirten Farben gemacht hat; ich glaube, dass die verschiedene Methode der Verdunkelung einen grösseren Antheil daran hat; ich werde später darauf zurückkommen.

Ich habe diese Untersuchungen wiederholt, und zwar an einem durch directes Sonnenlicht mittelst Heliostaten erzeugten objectiven Spectrum. An einem Schlitten war ein Schirm mit verticalem Spalte angebracht, der Spalt war in der Mitte durch einen horizontalen Streifen unterbrochen; dadurch wurde die jeweilig zu untersuchende isolirte Farbe durch einen schwarzen Balken in zwei Theile getrennt. Die Verdunkelungsstufen wurden für die untere Hälfte durch einen zwischen Spalt und Spectrum eingeschalteten Episkotister erreicht.

Das gleichzeitige Erblicken der unveränderten Farbe und der verdunkelten erleichterte das Erkennen, in welchem Sinne sich letztere verändere, während das sie trennende schwarze Band eine Einwirkung der gesättigten Farbe auf die verdunkelte verhinderte.

Die von mir beobachteten Veränderungen stimmen im wesentlichen mit den von Chodin angegebenen überein, nur ist für mich das rothe Ende schon bedeutend verkürzt, wenn das violette noch in seiner ganzen Ausdehnung sichtbar ist.

Trotz der Gleichheit der Beobachtung komme ich zu wesentlich anderen Folgerungen wie Chodin. Nach demselben ordnen sich bei Verminderung des Lichtes die Spectralfarben nach ihrer Helligkeit fast in dieselbe Reihe, wie die ist, in der sie im Spectrum nach ihrer sozusagen farbigen Helligkeit erscheinen.

Hierunter versteht Chodin die Helligkeit der ge-

sätti
Vie

Wer

Roth
Oran
Röth
Gelb

Lich
das
ring
Nac
farb
Gel
mel
sch
bei
sch
sch
hin
der

tru
ein
we
ein
ein
sei
hel
de

sättigten Spectralfarben, wie sie von Fraunhofer¹⁾ und Vierordt²⁾ bestimmt wurde.

Die von denselben bei directem Sonnenlichte erhaltenen Werthe sind:

	Fraunhofer	Vierordt		Fraunhofer	Vierordt
Roth <i>B</i> . . .	32	22	Grün <i>E</i> . . .	480	370
Orange <i>C</i> . . .	94	128	Blaugrün <i>F</i> . .	170	128
Röthlichgelb <i>D</i>	640	780	Blau <i>G</i> . . .	31	8
Gelb <i>D-E</i> . .	1000	1000	Violett <i>H</i> . . .	5,6	0,7

Ist nun die Empfindungsstärke für verschiedenfarbiges Licht keine verschiedene Function der Lichtstärke³⁾, so muss das Maximum der Helligkeit bei Vergrößerung oder Verringerung der Intensität stets am gleichen Orte bleiben. Nach der Annahme Chodin's dagegen, dass für Spectralfarben und Pigmente bei Abschwächung des Lichtes Roth, Gelb und Grün überwiegen, müsste dieses Maximum sich mehr nach der weniger brechbaren Seite des Spectrums verschieben. Wenn dagegen die Farben der brechbareren Hälfte bei Herabsetzung der Intensität in geringerem Maasse geschwächt werden, so muss sich dies äussern in einer Verschiebung des Helligkeitsmaximums nach der violetten Seite hin. Dafür dass dies wirklich der Fall ist, finden sich in den Angaben Chodin's selbst die trefflichsten Belege.

Liess Chodin das zerstreute Tageslicht, das sein Spectrum erzeugte, durch zehn Rauchgläser gehen, so ergab sich eine solche Verdunkelung, dass keine Farbe mehr unterschieden werden konnte, aber ein Theil des Spectrums erzeugte noch einen Lichteindruck, nämlich die Strecke zwischen der Linie *D* einerseits und fast der Mitte des Raumes *F* und *G* andererseits. Dieser Abschnitt erschien grau, dunkler an den Rändern, heller in der Mitte, die hellste Stelle lag an dem Orte der Linie *E*, welche jedoch selbst nicht mehr erkannt wurde.

Nach Vierordt hat aber *E*, wenn man die hellste

1) Fraunhofer, Denkschrift d. bayr. Acad. p. 193. 1815.

2) Vierordt, Anwendung der Spectralanalyse. Tüb. 1871. p. 51.

3) Helmholtz, Phys. Optik. p. 317.

Stelle zwischen *D* und *E* gleich 1000 setzt, nur eine Helligkeit von 370. *D* dagegen 780. *C* und *F* sind gleich hell, nämlich 128, und dennoch wird von den Strahlen zwischen *C* und *D*, die alle heller sind als *F*, keine Erregung mehr verursacht, während andererseits noch die eine Hälfte zwischen *F* und *G* wahrgenommen wird.

Wird die Verdunkelung etwas gemildert, so rückt das Helligkeitsmaximum etwas gegen seine normale Lage hin; so fand Chodin nach Ausschaltung eines Glases die hellste Stelle zwischen der Mitte von *DE* und *E*.

Aus dem eben Citirten lässt sich wohl kaum mit Chodin der Schluss ziehen, dass sich die lichtschwachen Spectralfarben nach ihrer Helligkeit fast in dieselbe Reihe ordnen wie die lichtstarken, eher dass es entschieden nicht der Fall ist.

Das erwähnte Hin- und Herwandern der grössten Helligkeit erfolgt aber ganz unzweideutig im Sinne der Helmholtz'schen Anschauung; da aus dem sonstigen Verhalten des dispersiven Spectrums keine weiteren Argumente für oder dagegen beigebracht werden können, solange die betreffenden Untersuchungen nicht quantitativ gemacht werden, so muss vorderhand diese Anschauung als die richtige betrachtet werden.

Ich glaube wenigstens kaum, dass jemand aus der gleichfalls von v. Bezold und mir beobachteten Thatsache, dass Roth und Grün im prismatischen Spectrum bei Verdunkelung länger sichtbar sind, als Blau und Violett, folgern wird, das rothe Licht überwiege bei Abschwächung des Lichtes. Es ist hier doch vor allem zu bedenken, dass gleich breiten Streifen im Spectrum nicht gleiche Zunahmen der Schwingungszahlen entsprechen.¹⁾ Wir haben also hier infolge der Concentration des weniger brechbaren Theiles mit den natürlichen Verhältnissen durchaus nicht entsprechenden Intensitäten zu thun.

Ein sehr instructives Beispiel bietet eine Lösung von

1) Ueber die Bedingungen, die ein rationelles Spectrum zu erfüllen hat, vergl. v. Bezold, Pogg. Ann. 30. p. 224. 1833.

übermangansaurem Kali. In verdünntem Zustande hat dieselbe ein charakteristisches Absorptionsspectrum, die bekannten 5 Balken zwischen *D* und *F*. Bei wachsender Concentration füllen sich die Zwischenräume aus, und es entsteht ein dunkles Band von *D* bis etwas über *F*. (Fig. 14). Der Farbenton ist das Complement des absorbirten Grün, nämlich Purpur. Wird die die Lösung durchdringende Lichtmasse vermindert, so geht dieser Purpurton in Blauviolett über, was doch deutlich zeigt, dass das Roth mehr geschwächt wird wie das Blau.

Betrachtet man aber während der Lichtverminderung das Spectrum der Kalilösung, so ist Roth zwischen *C* und *D* noch ganz gut sichtbar, wenn das Spectrum von *F* bis *H* schon verschwunden ist; hiernach müsste sich also Purpur durch Verdunkelung nach Roth ändern.

Man muss hier erwägen, dass die Strecke von *F* bis *H* dreimal so lang ist wie die von *A* bis *D*, und dass die Summe der Strahlen von *F* bis *H* eine bedeutende Erregung in unserem Sehorgan hervorrufen kann, wenn die Erregung durch die einzelnen homogenen Strahlen auch nur eine minimale ist.

Die genannten, im prismatischen Spectrum waltenden Verhältnisse gestatten also nicht, ohne weiteres von den Aenderungen der homogenen Farben auf die der Pigmente zu schliessen; ein anderes Moment ist übrigens viel schwerwiegender, und wenn Chodin die Analogie der Aenderungen von Spectralfarben und Pigmentfarben als etwas Selbstverständliches betont, so zeigt dies, dass er den bestehenden Causalnexus vollständig missverstanden hat.

Ein gelbes Pigment, z. B. pikrinsaures Natron, lässt Strahlen von *A* bis zur Mitte von *b* und *F* (Fig. 17) fast ungeschwächt hindurch. Die Wellenlänge des mittleren specifischen Eindrucks sei $\lambda = 578$; wenn nun der entsprechende homogene Strahl durch Verdunkelung röthlich wird, so ist das Gleiche daraus doch nicht für das Pigment zu schliessen; dessen Aenderung ergibt sich aus der Summe der Aenderungen der homogenen Strahlen, aus denen es besteht, und diese Summe ist gar nicht leicht zu schätzen;

den sichersten Aufschluss hierüber wird immer ein Versuch geben. Die von mir angestellten Versuche ergaben nun in manchen Fällen andere Aenderungen für Spectralfarben wie für Pigmentfarben. Bevor ich zur Beschreibung derselben übergehe, möchte ich die Erklärung besprechen, die Helmholtz für die von ihm gemachte Beobachtung, dass homogene Strahlen des violetten Endes durch Verdunkelung eine geringere Einbusse ihrer Helligkeit erleiden als solche des rothen Endes, gegeben hat.

Helmholtz¹⁾ erklärt dies Verhalten aus der Hypothese Th. Young's von dreierlei Nervenfasern, rothempfindenden, grünempfindenden und violett empfindenden, dadurch, dass er annimmt: in den violett empfindenden Nerven wachse die Empfindungsstärke bei steigender Intensität anfangs schneller, später langsamer als in den grünempfindenden und in diesen ebenso im Vergleich mit den rothempfindenden.

So ungezwungen diese Annahme die längere Erhaltung der brechbareren Farben bei Herabsetzung der Intensität erklären würde, so wenig lässt sie sich mit den beobachteten Tonänderungen der Spectralfarben vereinen, obwohl dieselben für die Young-Helmholtz'sche Theorie in ihrer Allgemeinheit sehr sprechen.

Irgend ein homogener Strahl zwischen *B* und *C* soll der rothen Grundfarbe entsprechen; derselbe wird die Empfindung der grössten Sättigung hervorrufen, wenn er die rothempfindenden Nervenfasern am meisten, die grün- und violett empfindenden am wenigsten erregt; dies wird bei einer ganz bestimmten Grösse der seitlichen Elongation seiner Schwingungen eintreten. Hiermit ist durchaus nicht gesagt, dass dies die grösstmögliche Erregung der Rothfasern involvire. Ob nun dieses Maximum sehr nahe an der gesättigten Farbe gelegen oder sehr weit davon entfernt ist, jedenfalls wird durch eine Vergrösserung der Amplitude des gesättigten homogenen Strahles und damit verstärkter Empfindung die Erregung der Rothfasern sich bereits näher diesem Maximum befinden wie die erst beginnende Erregung der Grünfasern;

1) Helmholtz, Phys. Optik p. 320.

hieraus resultirt ein ungleiches Wachsen der beiden Empfindungen zu Gunsten des Grün; das ursprüngliche Roth müsste sich also nach Gelb hin verändern.

Das Experiment bestätigt dies auch: Homogenes Roth wird durch Vergrösserung seiner Intensität zuerst Orange und bei grossen Intensitäten Gelb. Dass ein solches Gelb durch Abschwächung der Intensität wieder Roth wird, bedarf wohl keiner Ausführung.

Nach den Curven, die Helmholtz über die Erregung der drei Grundempfindungen durch die Spectralfarben gibt, wird es einen Strahl kleinerer Wellenlänge wie den erwähnten rothen geben, der vermöge seiner physikalischen Individualität die Roth- und Grünfasern auch, bei einer mässigen Intensität in gleicher Stärke erregt und eine Gelbempfindung verursacht; diese Stelle im Spectrum ist auf der brechbareren Seite von *D*. Für ein solches Gelb ist nun gar kein Grund einer Tonänderung vorhanden. Wird die Intensität vergrössert, so wird die Erregung der Roth- und Grünfasern in gleichem Maasse stärker werden, und durch vermehrte Erregung der Violettfasern kann nicht der Ton geändert, sondern nur die Sättigung vermindert werden; wird die Intensität dagegen verringert, so ist auch nicht abzusehen, warum dadurch der Ton geändert werden sollte, er müsste dadurch eigentlich nur lichtschwächer werden.

Nun wird aber dies Spectralgelb durch Verdunkelung sehr entschieden röthlich, und sogar Grüngelb bis zur Mitte von *DE* und *D* erscheint als röthliches Grau. Nach der Annahme von Helmholtz sollten aber die Grünfasern bei einer geringeren Lichtstärke relativ stärker erregt werden als die Rothfasern, das homogene Gelb müsste danach entschieden grün werden.

Analog dem Spectralgelb ist das Cyanblau bei *F*. Wie das Gelb durch Verdunkelung röthlich wurde, so wird dieses Grünblau grün, und zwar erstreckt sich dies Grün eine gute Strecke hinter *F*, woselbst es ohne jeden Uebergang an Violett stösst; bei Erhöhung der Intensität wird das Grünblau weisslich Blau.

Wenn nun nach Helmholtz in den violetteempfindenden

Nerven bei steigender Intensität die Empfindungsstärke anfangs schneller, später langsamer wächst als in den grünpfindenden, so müsste doch gerade das Umgekehrte eintreten: durch Vergrößerung der Intensität müsste das Cyanblau grün werden, durch Verminderung blau.

Hiernach lässt sich die Annahme Helmholtz's mit den Tonänderungen gewisser Spectralfarbengruppen, deren Beobachtung allerdings späteren Datums ist, nicht vereinbaren.

Ich glaube nun, dass sich sowohl die längere Erhaltung der brechbareren Farben wie die sämtlichen Tonänderungen der Pigmentfarben und der Spectralfarben unter einen einheitlichen Gesichtspunkt bringen lassen, durch die Annahme: „dass Strahlen kleinerer Wellenlänge, welchem Theile des Spectrums sie auch angehören, bei einer geringeren Amplitude unseren Sehorganismus zu erregen im Stande sind, als solche grösserer Wellenlänge.“

Fig. 11 gibt in schematischer Weise die graphische Darstellung dieser Annahme. Die ausgezogenen Curven sind die Erregungskurven wie sie Helmholtz für die drei Nervenfasern gibt. Für jeden Punkt der aufsteigenden Hälfte einer solchen Curve gibt es einen gleichwerthigen auf der abfallenden Seite.

Ein Strahl bei F soll in gleicher Stärke auf die Grün- und Violettfasern wirken, im Violett muss es dann irgendwo einen homogenen Strahl geben, der auf die Violettfasern mit der gleichen Stärke wirkt wie der Strahl bei F . In der Figur sind diese gleichen Empfindungsstärken entsprechenden Punkte auf der Curve durch eine gestrichelte gerade Linie NN' verbunden.

Wird nun das Licht soviel abgeschwächt, dass die Curve für den homogenen violetten Strahl nach v' sinkt, so muss nach der gemachten Annahme die Curve für den Strahl grösserer Wellenlänge bei F bei der gleichen Abschwächung schon tiefer nach v'' gesunken sein. Dadurch nimmt die Curve für die Violettempfindung für geringe Intensitäten eine Form an, wie sie die gestrichelt gezeichnete Curve zeigt.

Der Strahl bei F erregte in gleicher Stärke wie die Violettfasern auch die Grünfasern, während er aber den

Violett
ersch
klein
faser
die V
des L
bei V
des S
bei L
bei m
ein
Stra
Emp
sink
nach
Beob
Rot
lung
besi
We
emp
Zus
roth
sau
Pig
lich
unb
Ro
bei
die
die
dur

Violettfasern gegenüber ein Strahl grosser Wellenlänge ist, erscheint er den Grünfasern gegenüber als ein Strahl kleiner Wellenlänge, die Empfindungscurve für die Grünfasern wird also nicht im gleichen Maasse sinken wie für die Violettfasern.

Hiernach müsste sich im Spectrum bei Abschwächung des Lichtes das Grün nach der violetten Seite hin ausbreiten, bei Verstärkung dagegen das Violett gegen den Mittelpunkt des Spectrums vorrücken.

Dies entspricht vollkommen den Thatfachen: die Gegend bei *F* im Spectrum erscheint bei geringer Intensität grün, bei mittlerer grünlichblau (Cyanblau), bei grosser weissblau.

Ganz dieselben Verhältnisse finden sich im Gelb wieder; ein homogener gelber Strahl ist für die Rothfasern ein Strahl kleinerer Wellenlänge wie für die Grünfasern, die Empfindungscurve wird also für die Grünfasern schneller sinken wie für die Rothfasern. Homogenes Gelb muss hiernach bei Verminderung der Intensität röthlich werden; die Beobachtung bestätigt dies auch.

Dagegen wird ein Gelb, das optisch aus homogenem Roth und homogenem Grün gemischt ist, durch Verdunkelung grün; indem der grüne Strahl die kleinere Wellenlänge besitzt. Das Gleiche geschieht, und zwar in sehr deutlicher Weise bei gelben Pigmenten. Bei denselben muss die Gelbempfindung hauptsächlich erzeugt gedacht werden aus der Zusammenwirkung einer gewissen Anzahl homogener rother, rothgelber, grüner, gelbgrüner etc. Strahlen.

Wenn man das Spectrum des schon erwähnten pikrinsauren Natrons, eines der besten Repräsentanten gelber Pigmente, betrachtet, so ersieht man sofort, dass das eigentliche Spectralgelb vermöge seiner geringen Breite nur eine unbedeutende Rolle bei Pigmentgelben spielen kann. Ein Rothwerden dieses im Pigment enthaltenen homogenen Gelb bei einer gewissen Verdunkelung wird sogleich wieder für die Gesamttempfindung ausgeglichen, auch die Verkürzung, die das rothe Ende gleichzeitig erleidet.

Wenn Chodin angibt, Pigmentgelb erhalte durch Verdunkelung einen röthlichgelblichen Ton, so hat er eben seine

Untersuchungen unter Umständen angestellt, welche eine richtige Erkennung der Aenderung verhinderten.

Die von mir gemachte Annahme würde auch die Aenderung des spectralen Blau nach Violett erklären, ohne dass es nöthig wäre, Violett als Grundfarbe zu wählen.

Bei Maxwell, der Blau als dritte Grundfarbe annimmt, hat die Curve der Rothempfindung zwei Maxima, einmal zwischen *B* und *C* und dann zwischen *G* und *H*. Ein Violettwerden des Blau würde sich dann dadurch erklären, dass die Erregung der Rothfasern durch die blauen Strahlen kleiner Wellenlänge langsamer abnimmt, wie die der Blaufasern.

Der Umstand, dass das äusserste Violett bei *H* durch Verstärkung der Intensität sich etwas dem Purpur nähert, würde direct für eine doppelte Erhebung der rothen Empfindungscurve sprechen. Dieser Rosaton lässt sich sonst nicht erklären; das Violett müsste im Gegentheile blau werden, ebenso wie das Roth bei grosser Lichtstärke gelb wird, auch die mit steigender Intensität verbundene Verstärkung der blaugrünen Fluorescenz könnte blos in demselben Sinne wirken.

Aus dem Vorhergehenden wird klar geworden sein, dass eine Analogie der Aenderung des Tones von Spectralfarben und Pigmentfarben bei Verringerung ihrer Helligkeit nicht nöthig ist, dass sich in gewissen Fällen sogar sehr auffallende Unterschiede zeigen müssen.

Ich habe nun eine Reihe von Untersuchungen über die Tonänderungen von Pigmenten nach verschiedenen Methoden ausgeführt, welche alle zu den gleichen Resultaten führten. Ich werde diejenige Methode näher beschreiben, bei welcher sich mir die deutlichsten Aenderungen ergaben.

Als Objecte wurden theils durchsichtige farbige Lösungen, theils die Helmholtz'schen Seidenpapiere verwendet. Die ersteren kamen in die Cüvetten *abc* und *a'b'c'* (Fig. 6). Dieselben waren in der aus der Figur ersichtlichen Weise durch Schnüre miteinander verbunden, welche über zwei Rollen *R* und *R'* liefen. Durch Drehung an einer Rolle bei *R'* konnten beliebige dicke Schichten hergestellt werden, das ganze

System blieb bei jeder Schichtendicke parallel. LM ist eine niedere Metallschiene, längs deren die Cüvetten gleiten. Ueber das Cüvettenpaar wurde das Gehäuse $ABCD$ gestürzt. Fig. 7 gibt davon den Aufriss längs des Schnittes ef , Fig. 9 die perspectivische Ansicht in verkleinertem Maassstabe. Das Gehäuse war innen geschwärzt; in der einen Wand befand sich der Ausschnitt $EE'FF'$, (Fig. 9), in welchen die auf beiden Seiten mit schwarzem Sammt überzogene Schablone ss (Fig. 10) mit den beiden Oeffnungen o und o' eingeführt werden konnte.

War der Standpunkt des Auges (Fig. 6) O einmal fixirt, so ergab sich die Grösse des auf der Rückseite des Gehäuses nöthigen Ausschnittes GH von selbst. Das die Cüvetten durchdringende Licht rührte von dem unter 45° geneigten Carton bei K her, die Verdunkelung wurde hergestellt durch Aubert's Episkotister, der ebenfalls mit schwarzem Sammt überzogen war, und der bei E (Fig. 6) so weit vorgeschoben wurde, dass das durch die rechte Oeffnung o' der Schablone in das Auge gelangende Licht verdunkelt würde. Die in den Tabellen in horizontaler Reihe stehenden Zahlen drücken direct die den Episkotister passirenden Lichtmengen aus.

Die Cüvetten waren 14 cm lang und 3,3 cm breit, sodass jede Verschiebung derselben um 1 mm ein Schichtenwachsthum von 0,48 cm zur Folge hat. Die Verschiebung wurde in folgender Weise bestimmt: Die Wand ab (Fig. 6 und Fig. 8) der einen dem Auge zunächst liegenden Cüvette war am oberen Rande mit einem durchsichtigen, in Millimeter getheilten Maassstabe versehen; dicht hinter der Cüvettenwand war durch die Decke des Gehäuses eine Nadel N getrieben (Fig. 7 und 9). Da das Gehäuse feststehend war, konnte die Verschiebung an der Scala abgelesen werden.

Ausserdem suchte ich die Beleuchtungswerthe der verschiedenfarbigen diaphanen Medien für verschiedene Schichtendicken zu ermitteln.

Als Mittel zur Bestimmung des Beleuchtungswerthes bediente ich mich der Burkhardt'schen internationalen Sehproben, und zwar der Tabellen I, II, III, IV.

Diese Tabellen sind bestimmt zur Messung der Seh-

schärfe und in der Weise angeordnet, dass verschiedengrosse schwarze Tüpfel auf weissem Grunde zu drei bis sieben in wechselnden Formen combinirt sind (hierbei ist stets der Durchmesser der kreisförmigen Tüpfel gleich dem gegen- seitigen Minimalabstande) und in bestimmten Entfernungen noch deutlich gezählt werden müssen.

In welcher Weise die Tüpfel wachsen, wird aus Tabelle IV ersichtlich sein.

Tabelle IV.

Minimalabstand der Tüpfel in mm	Maximalentfernung, in der ein normales Auge die Tüpfel zählt	Minimalabstand der Tüpfel in mm	Maximalentfernung, in der ein normales Auge die Tüpfel zählt
$\frac{3}{32}$	15 cm	$\frac{3}{5}$	32 cm
$\frac{1}{10}$	16 „	$\frac{9}{40}$	36 „
$\frac{9}{80}$	18 „	$\frac{1}{4}$	40 „
$\frac{1}{8}$	20 „	$\frac{9}{32}$	45 „
$\frac{9}{64}$	22 $\frac{1}{2}$ „	$\frac{5}{16}$	50 „
$\frac{5}{32}$	25 „	$\frac{11}{32}$	55 „
$\frac{11}{64}$	27 $\frac{1}{2}$ „	$\frac{3}{8}$	60 „
$\frac{3}{16}$	30 „	$\frac{7}{16}$	70 „

Für mein Auge, das eine etwas mehr als normale Seh- schärfe hat, ist nun die kleinste Sehprobe, deren Tüpfel einen Durchmesser von $\frac{3}{32}$ mm haben, bei günstigster Beleuchtung noch in einer Entfernung von 125 cm sichtbar, selbstver- ständlich nicht in der Weise, dass die Tüpfel gezählt werden können, sondern das betreffende Tüpfelconglomerat erscheint als eine graue Wolke; über 125 cm kann die Existenz dieser Sehprobe überhaupt nicht mehr erkannt werden; der gleiche Erfolg tritt ein bei Abschwächung des Lichtes. Es sind hier ganz ähnliche Verhältnisse, wie bei dem eben noch sichtbaren grauen Ring auf der rotirenden Scheibe. Dort war der Index in der Maximalentfernung vom Mittelpunkt, um sich mit möglichst viel Weiss zu mischen, hier sind die Sehproben in der Maximalentfernung vom Auge, und die Tüpfel schwinden infolge der Verkleinerung des Winkels, unter dem sie gesehen werden.

Die in den folgenden Tabellen unter Beleuchtungswerth stehenden Zahlen bedeuten also die betreffenden Sehproben, welche durch die farbigen Lösungen in einer Entfernung von

125 cm vom Auge, bei einer Adaption von 10 Secunden noch erkannt werden konnten.¹⁾

Bei diesen Bestimmungen ist vor allem darauf zu achten, dass von den Glaswänden der Cüvetten keine Reflexe vom Gesichte und dem im Hintergrunde befindlichen Gegenständen ins Auge gelangen; des weiteren darf kein seitliches Licht in das Auge gelangen, was am besten durch Tragen einer eigens hierzu construirten Brille vermieden wird. Eine Hauptbedingung ist natürlich, dass die Lösung vollkommen klar ist, und dass das zu den Cüvetten verwendete Glas nicht verzeichnet; nach jeder Bestimmung muss das Auge wieder gehörig ausruhen.

Trotz aller angewandten Vorsichtsmaassregeln können die mitgetheilten Zahlen keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit machen; namentlich sollen sie nicht als photometrische Bestimmungen gelten. Dennoch glaube ich, bieten sie so werthvolle Anhaltspunkte, dass ihre Mittheilung gerechtfertigt erscheint. In der ersten Tabelle z. B., die Veränderungen des schwefelsauren Kupferoxydammoniaks betreffend, heisst es, dass diese Lösung bei einer Schichtendicke von 2,36 cm rein blau erscheint, und dass durch die Lösung die Sehprobe 36 noch erkannt werden kann. Veränderlich hierbei ist blos die Schichtendicke, diese hängt ab von der Concentration der Lösung; ob dieselbe nun stark oder gering concentrirt ist, stets wird durch die Lösung in dem Momente, wo sie das reinste gesättigste Blau zeigt, die Sehprobe 36 eben noch erkannt werden.

Zur Erleichterung des Verständnisses sind ausserdem die Absorptionsspectra der untersuchten Lösungen bei drei verschiedenen Schichtendicken mitgetheilt. (Fig. 12 bis Fig. 17).

Ich habe in den Tabellen darauf verzichtet, durch Epitheta, wie schwarz, dunkel, hell, die Grade der Helligkeit der betreffenden Farben anzudeuten, indem ich glaube, dass jeder Leser dieselben selbst entnehmen kann aus den mit-

1) Ich möchte hier vorschlagen, diese Sehproben bei der Untersuchung Farbenblinder zu verwenden; z. B. ein Rothblinder, der helles Roth mit dunklem Grün verwechselt, muss durch ein rothes Ueberfangglas eine geringere Anzahl Sehproben erkennen als ein Normalsehender.

getheilten Beleuchtungswerthen und bei Verdunkelung, aus den in horizontaler Linie stehenden Zahlen, welche Bruchtheile der Lichtmenge sind, die den grössten Beleuchtungswerth besitzt.¹⁾

Um diese Lichtmenge zu erhalten, war der ganze Versuch in einer gegen Süden gelegenen Räumlichkeit aufgestellt, das Seitenlicht fiel durch ein Fenster von 12 qm, ebenso das Oberlicht. Durch verschiebbare weisse Vorhänge konnte das Licht innerhalb breiter Grenzen verstärkt und vermindert werden. Die Beobachtung geschah blos an wolkenlosen Tagen. Der grösste Beleuchtungswerth ist annähernd bestimmt durch die Maximalentfernung, in der die kleinste Sehprobe (15) eben noch erkannt werden kann; diese Entfernung ist für mich 125 cm. Ist die Beleuchtung zu grell oder zu gering, so kann die Sehprobe in dieser Entfernung nicht mehr wahrgenommen werden.

Zu bemerken ist noch, dass, wenn die Farben mittelst der Schablone *sw* (Fig. 10) auf schwarzem und weissem Grunde gesehen wurden, die Farbenempfindung bei grosser Verdunkelung stets zuerst auf schwarzem Grunde eintrat, und dass mit und ohne Verdunkelung die Farbe auf schwarzem Grunde den Eindruck machte, als ob sie mehr Roth enthalte wie auf weissem; besonders auffallend ist dies bei Violett und Blau.

Schwefelsaures Kupferoxydammoniak. (Spectrum Fig. 12).

Schichtendicke in cm	Beleuchtungswerth	Farbenton bei normalem Licht	Farbenton bei Lichtabschwächung				
			0,02	0,08	0,2	0,35	0,5
0,48	16	Grünliches Hellblau	Blau	Blau	Blau	Blau	Blau
0,96	20						
1,44	22		Violett- blau	Violett- blau	Violett- blau	Violett- blau	Violett- blau
1,92	30						
2,36	36	Reinblau	Blau- violett	Blau- violett	Blau- violett	Violett- blau	Violett- blau
2,88	45						
3,64	80	Violettblau	Blau- violett	Blau- violett	Blau- violett	Violett- blau	Violett- blau
4,8	140						
5,76	225						

1) Hierbei ist das Licht vernachlässigt, welches von dem schwarzen Sammt des Episkotisters reflectirt wurde.

Schicht-
dicke
cm
0,48
0,96
1,44
1,92
2,36
2,88
4,8
5,76

lässt
ände
trac
mut
info
in V
nich
tiren
Sum
bedi
gese

Die Aenderungen durch Verdunkelung beruhen hauptsächlich auf dem Violettwerden des spectralen Blau; der Einfluss der eigentlichen violetten Strahlen ist nicht sehr hoch anzuschlagen, indem dieselben an und für sich eine so geringe Intensität besitzen, dass sie bei Verdunkelung keinen beträchtlichen Eindruck auf unser Sehorgan machen werden. Die Richtigkeit dieser Behauptung lässt sich leicht prüfen an einer Lösung von Berlinerblau in Oxalsäure; dieselbe hat ein dem Kupferoxydammoniak sehr ähnliches Spectrum, nur ist das äussere Violett absorbirt, und deshalb der Ton durchweg etwas grünlicher; dennoch fallen die Aenderungen ganz in demselben Sinne aus wie oben, nur etwas weniger prägnant sind sie, gewissermassen graulicher.

Bleu de Lyon. (Anilinblau).

Schichtendicke in cm	Beleuchtungswerth	Farbenton bei normalem Licht	Farbenton bei Lichtabschwächung				
			0,02	0,08	0,2	0,35	0,5
0,48	20	Grünlichblau	Blau	Blau	Blau	Blau	
0,96	30	Reinblau	Violett-blau	Violett-blau	Violett-blau	Violett-blau	Blau
1,44	45						
1,92	55	Violettblau	Blau-violett	Blau-violett	Violett-blau	Violett-blau	Violett-blau
2,88	80						
4,8	160						

Obwohl dieses Blau einen Streifen rothen Lichtes durchlässt (vgl. Spectrum Fig. 13), zeigt es doch dieselben Veränderungen wie das Kupferoxydammoniak. Bei der Betrachtung des Absorptionsspectrums könnte man eher vermuthen, dass dieses Blau durch Verdunkelung grünlich werde, infolge der stärkeren Schwächung des Roth; daraus, dass es in Wirklichkeit mehr violett wird, lässt sich jedoch noch gar nichts gegen diese stärkere Schwächung des Roth argumetiren, sondern man kann nur den Schluss ziehen, dass die Summe der Momente, welche eine Aenderung nach Violettbedingen, eine so grosse ist, dass die Momente von entgegen gesetzter Tendenz qualitativ gar nicht bemerkt werden.

Uebermangansaures Kali. (Spectrum Fig. 14).

Schichten- dicke in cm	Beleuchtungs- werth	Farbenton bei normalem Licht	Farbenton bei Lichtabschwächung				
			0,02	0,08	0,2	0,35	0,5
0,28	16	Purpur	Purpur- violett	Purpur- violett	Purpur- violett	Violett- purpur	Violett- purpur
0,48	18					Violett	Violett
0,96	20		Violett	Violett	Violett		
1,44	30					Violett purpur	Blau- violett
1,92	36	Purpurviolett	Blau- violett	Blau- violett	Violett		
2,88	70					Purpurviolett	Blau- violett
3,64	160	Purpurviolett	Blau- violett	Blau- violett	Violett		
4,8	400					Violett	Blau- violett
5,76	800	Violett	Blau- violett	Blau- violett	Violett		

Uebermangansaures Kali ist für ungleich grössere Mengen rothen Lichtes durchsichtig als das Bleu de Lyon. Eine stärkere Schwächung des Roth muss sich daher sehr bestimmt bemerkbar machen durch eine Aenderung des Purpurtones nach Violett; es macht sich dies schon geltend bei Schichtenwachsthum ohne Verdunkelung. Das Roth wird hierbei in seiner Ausdehnung nur wenig geschmälert, aber die Intensität der durchgelassenen Strahlen verringert sich in hohem Grade. Dass die Ursache hierfür nicht in einer physikalischen Eigenthümlichkeit des übermangansauren Kali zu suchen, sondern allgemein physiologischer Natur ist, geht wohl daraus hervor, dass das Violett bei einer Schichtendicke von 5,74 cm durch eine Steigerung des die Cüvetten durchdringenden Lichtes wieder in Purpur verwandelt wird.

Anilinviolett. (Spectrum Fig. 15).

Schichten- dicke in cm	Beleuchtungs- werth	Farbenton bei normalem Licht	Farbenton bei Lichtabschwächung				
			0,02	0,08	0,2	0,35	0,5
0,24	16	Lila					
0,48	18	Blauviolett					
1,44	27 ¹ / ₂						
2,40	32	Violett					
3,36	40		Blau- violett	Blau- violett	Blau- violett	Blau- violett	Blau- violett
4,32	45						
5,28	50						
6,24							

Der Farbenton muss in dünnsten Schichten als Blau bezeichnet werden, indem die erste Andeutung der Absorption im Gelb erfolgt; durch das rasche Wachsen derselben nach dem brechbaren Ende des Spectrums ändert sich der Ton nach Violett. Wie aus den Burkhardt'schen Zahlen ersichtlich ist, ist diese Lösung viel weniger concentrirt wie die des übermangansauren Kalis, infolge dessen gehen die rothen Strahlen auch in dicken Schichten beinahe ungeschwächt hindurch; wird die Lösung dagegen concentrirter gehalten, so geht das Violett durch Schichtenwachsthum wieder in Blauviolett über, dasselbe geschieht durch Verdunkelung.

Aus den bisher mitgetheilten Veränderungen ergibt sich, dass Farben, welche für das violette Ende des Spectrums allein oder für beide Enden zugleich durchlässig sind, durch Verdunkelung in gemeinsamer Weise nach Blauviolett gravitiren.

Es ist interessant, wie sich ein Blauviolett selbst bei Lichtabschwächung verhält. Aus dem Bleu de Lyon und dem Anilinviolett lässt sich leicht ein Blauviolett mischen, dasselbe zeigt dann bei einer bestimmten Verdunkelungsstufe durchaus keine Aenderung des Tones; in diesem Falle wird die Summe der Veränderungen, welche den mittleren specifischen Eindruck der durchgelassenen brechbaren Strahlen von Blau nach Violett hindrängen würden, eine physiologisch äquivalente Verringerung der durchgelassenen rothen Strahlen entgegengesetzt.

Bei dem Bleu de Lyon ist der durchgelassene Streifen im Roth so schmal, dass die stärkere Schwächung dieses Roth die Aenderungen am entgegengesetzten Ende nicht ausgleichen kann, bei dem Anilinviolett und übermangansaurem Kali so breit, dass sie dadurch sogar überboten werden.

Die hier beschriebenen Tonänderungen des Blau, Violett und Purpur sind sehr prägnant und werden leicht vom ungebühtesten Auge erkannt. Für grüne Farben gestalten sich die Verhältnisse anders, bei denselben können entweder gar keine Veränderungen constatirt werden oder nur geringfügige.

Der Grund hierfür ist unschwer einzusehen. Erstens werden die Veränderungen der Farbstoffe dann am drastischsten sein, wenn die Farbstoffe aus Strahlen sehr differenter Wellenlänge bestehen, dies ist für Purpur und Violett mehr der Fall wie für Grün; dann müssen auch noch die Aenderungen in Betracht gezogen werden, welche die homogenen Strahlen selbst erleiden.

Zum Beispiel salpetersaures Nickel liefert Strahlen von *D* bis nach *F* (Fig. 16). Nun wird aber homogenes Gelbgrün durch Verdunkelung grün, homogenes Grün bleibt unverändert, Blaugrün wird bis über *F* hinaus ebenfalls Grün; es sind also gar keine Ursachen zu einer Tonänderung des Farbstoffes vorhanden.

Es beschränkt sich dies nicht bloß auf das salpetersaure Nickel, sondern man kann allgemein sagen: jeder grüne Farbstoff, der annähernd der Grundfarbe entspricht, erleidet durch Verdunkelung keine Aenderung seines Tones. Dagegen nähern sich grünblaue Farbstoffe dem Blau, gelbgrüne dem Grundgrün. Ein grünliches Blau, das *F* entsprechen würde, wird blau. Ein solcher Farbstoff besteht eben aus Strahlen von *E* bis *G*; wenn auch die homogenen blaugrünen Strahlen alle mehr grün werden, so wird dies sofort aufgehoben durch das Violettwerden der durchgelassenen blauen Strahlen; da dieselben aber als Strahlen kleinerer Wellenlänge durch Verdunkelung weniger geschwächt werden, wie die grünen Strahlen, so resultirt eine Verschiebung des ursprünglich grünlich-blauen Tones nach reinem Blau, während der betreffende homogene Strahl grün wird. Eine noch auffallendere Verschiedenheit der Tonänderung von Pigmentfarben und Spectralfarben durch Verdunkelung zeigt das Gelb. Da gelbe Lösungen so hell sind, dass eine Bestimmung des Beleuchtungswerthes mittelst der Burkhart'schen Tabellen nicht leicht ausführbar gewesen wäre, so gelten die folgenden Schichtendicken für eine concentrirte Lösung von pikrinsaurem Natron.

Pikrinsaures Natron. (Spectrum Fig. 17).

Schichtendicke in cm	Farbenton bei normalem Licht	Farbenton bei Lichtabschwächung.				
		0,02	0,08	0,2	0,35	0,5
0,48	Grünlichgelb	Grüngelb	Grüngelb	Grüngelb	Grüngelb	Grüngelb
1,44						
2,40						
3,36						
3,84	Gelb	Gelb	Gelb	Gelb	Gelb	Gelb
4,32						
4,80						
5,28	Röthlichgelb	Rothgelb	Rothgelb	Rothgelb	Rothgelb	Rothgelb
6,24						

Das reinste gesättigte Gelb ist für mich bei einer Schichtendicke von 4,32 cm; dies Gelb wird durch Lichtabschwächung grünlich, doch ist diese Aenderung deutlicher bei mittlerer Verdunkelung als bei sehr grosser. Röthliches Gelb wird bei mittlerer Verdunkelung gelb, bei starker roth. Es erklärt sich dies daraus, dass das Spectrum schon bei geringer Lichtabschwächung an seinem rothen Ende verkürzt wird, die röthlichen Töne in Gelb aber erst später auftreten, dann daraus, dass die orangenen und orangegelben homogenen Strahlen mehr roth werden als die gelbgrünen grün (es ergibt sich dies auch aus den Curven Fig. 11). Bei sehr grosser Verdunkelung ist dann das + von Roth so bedeutend, dass es durch die längere Erhaltung der kleinwelligen grünen Strahlen nicht mehr ausgeglichen werden kann.

Aus denselben Gründen werden Orangefarbstoffe durch Verdunkelung roth; diese Aenderung wird um so geringfügiger sein, je mehr sich der Farbstoff (im Zustande der Sättigung) in seinem Tone der Grundfarbe nähert.

Diese an durchsichtigen farbigen Medien beobachteten Tonänderungen bei Verdunkelung gelten auch für die Pigmente im engeren Sinne; sie sind bei diesen wegen des unvermeidlichen diffusen Lichtes und der damit verbundenen Verringerung der Sättigung etwas weniger deutlich, jedoch unmöglich zu übersehen. Ich überzeugte mich davon an den Helmholtz'schen Seidenpapieren. Der Versuch wurde einfach so ausgeführt, dass die beiden Cuvetten entfernt wurden,

und an Stelle des weissen Cartons bei *K* (Fig. 6) die Bogen farbigen Papiere kamen. Da die Aenderungen derselben sich in allen Fällen mit denen der gleichtonigen farbigen Medien decken, so ist deren Mittheilung überflüssig; hervorheben möchte ich nur, dass auch Pigmentgelb¹⁾ durch Verdunkelung für mich in der entschiedensten Weise grünlich wird, was den Angaben Chodin's widerspricht, der eine Aenderung des Gelb nach Roth beobachtet hat.

Ich habe schon erwähnt, dass die Methode mit den Rauchgläsern, wie sie von Chodin angewandt wurde, nicht einwurfsfrei ist. Vor allem dürfen die Gläser nicht rein grau sein. Ein Rauchglas kann uns nämlich blos dann reingrau erscheinen, wenn es die Störung des Gleichgewichtes, welche die Empfindung aus physiologischen Gründen durch die stärkere Schwächung der weniger brechbaren Seite des Spectrums erfährt, wieder gut macht auf physikalischem Wege durch eine entsprechende Absorption der stärker brechbaren Seite. Physikalisch betrachtet ist also ein reingraues Rauchglas gelblichgrau, und die Anwendung eines solchen Glases zu vorliegenden Untersuchungen streng genommen nicht statthaft; es müsste eigentlich ein Grau mit bläulichem Anflug sein.

Uebrigens hat schon Vierordt²⁾ darauf aufmerksam gemacht, dass Rauchgläser die Spectralfarben nicht in gleichem Verhältniss abschwächen. Alle mir bekannten Rauchgläser lassen, in grösserer Anzahl combinirt, hauptsächlich rothes Licht durch, wenn auch die einzelnen Gläser ein neutrales Grau zeigen.

Chodin hat bei seinen Untersuchungen noch eine andere Methode angewandt, nämlich Verdunkelung des Beobachtungsraumes, und kam zu denselben Resultaten wie bei

1) Rood (moderne Farbenlehre, p. 192—194) mischte Pigmente auf dem Farbenkreisel mit Schwarz und erhielt für Gelb ebenfalls eine Aenderung nach Grün; auch er betont die Analogie der Aenderung von Spectral- und Pigmentfarben. Rood citirt hierbei die Beobachtungen von v. Bezold jedoch ganz unrichtig, indem bei v. Bezold homogenes Gelb durchaus nicht grün, sondern röthlich wird.

2) Anwendung des Spectralapparates. p. 11 u. 12. Tübingen 1873.

der Verdunkelung durch Rauchgläser; nämlich, dass bei Verminderung der Beleuchtung Orange, Gelb und Roth früher als Farben erkannt werden als Blau, und dass Gelb seinen Ton gegen Roth hin verändert, was scheinbar meiner Annahme widerspricht.

Ich habe die Versuche wiederholt und komme zu ähnlichen Resultaten. Die Versuche wurden angestellt im Dunkelzimmer, das eintretende Licht konnte durch ein verstellbares Diaphragma beliebig verringert werden.

Ferner waren in einem Rahmen Fäden senkrecht zueinander gespannt, in den Kreuzungspunkten wurden 2 cm grossen Quadrate der Helmholtz'schen Papiere angebracht; die gegenseitige Entfernung war ebenfalls 2 cm. Diese Anordnung ermöglichte es, das Verhalten einer und derselben Farbe auf weissem, grauem, schwarzem und farbigem Hintergrunde zu beobachten.

Was nun die verschiedene Erkennbarkeit der Pigmentfarben bei Verdunkelung betrifft, so wird diese sehr wesentlich von der Helligkeit und der Sättigung der verwendeten Pigmente abhängen.

So sehe ich Orange 4 noch farbig, wenn dies bei Ultramarin 1 nicht mehr der Fall ist, bei Ultramarin outremer 3, einem etwas helleren Blau, ist es gerade umgekehrt.

Reines Roth sehe ich stets schon schwarz, wenn Ultramarin mir noch farbig erscheint, natürlich nicht als Ultramarin, sondern als grauliches Grünblau. Das Roth, das Chodin früher farbig gesehen hat, wie Blau, nennt er Feuerroth und sagt davon, dass es lichtstark und gesättigt war. Es scheint dies ein sehr merkwürdiges Pigment zu sein, auch nach den Veränderungen zu schliessen, die es bei Verdunkelung durch Rauchgläser erleidet.

Es ist nach Chodin (p. 9, Tab. I_b) durch zehn Rauchgläser gesehen schwarz, durch acht schwarz mit röthlichem Schimmer, durch sechs dunkelroth, durch fünf roth, durch vier hellroth (!), durch drei feuerroth.

Auch Aubert sieht Roth früher als Blau, allein ich glaube, dass derartige Versuche über die frühere farbige Erkennbarkeit der Pigmente nicht entscheidend sein können

für die Frage, ob Roth oder Blau durch Verdunkelung stärker geschwächt wird. Ich will hier auf einen Punkt aufmerksam machen, der zu grossen Täuschungen Anlass geben kann, nämlich auf die Abänderung der Helligkeitsdifferenzen der Pigmente untereinander bei Lichtabschwächung. Aubert¹⁾ stellt hierüber den Satz auf, dass Pigmente bei sehr verminderter Beleuchtung farblos erscheinen, aber sich durch grössere und geringere Helligkeit von ihrem Grunde unterscheiden. Er gibt auf schwarzem Grunde folgende Reihe an: Roth am dunkelsten, dann folgen Orange und Dunkelgrün, Blau und Grau, Grün und Hellblau, Rosa und Gelb, zuletzt Weiss.

Ich habe mir nun die Uebergänge von Weiss durch Grau nach Schwarz in zehn Abstufungen auf Cartons hergestellt; indem ich dann dieselben als Unterlagen für die Pigmente in dem Rahmen benutzte, konnte leicht derjenige Carton ausfindig gemacht werden, der bei der Verdunkelung die gleiche Helligkeit wie Blau zeigte, und der sich auch in Bezug auf Farbe in gar keiner Weise von dem Blau unterschied, sodass das Vorhandensein des blauen Quadrates gar nicht bemerkt werden konnte.

Der Carton zeigte bei vollem Tageslicht ein weissliches Grau von ungleich grösserer Helligkeit als das verwendete Ultramarinblau.

Der Ausgleich des Helligkeitsunterschiedes zwischen dem Blau und dem weisslichen Grau erfolgt natürlich nicht in der Weise, dass das Blau so hell wird wie das Grau, sondern das Grau wird so dunkel wie das Blau. Eine einfache Betrachtung des Spectrums bei dieser Lichtstärke macht die Sache vollkommen verständlich. Das Spectrum ist an seinem rothen und violetten Ende verkürzt. Das Grau hat nun die Einbusse der beiden Enden zu ertragen, das Blau blos die des violetten Endes, da das Pigment das Roth von Anfang an absorhirt. Das Blau wird also langsamer dunkler werden, und zugleich wird durch den Verlust der violetten Strahlen sein Farbenton nach Grün hin verschoben werden.²⁾ Hier-

1) Aubert, Grundzüge der phys. Optik. p. 532.

2) Es steht dies gar nicht in Widerspruch mit den p. 148 von mir

durch wird nicht blos die Helligkeitsempfindung eine gleiche, sondern auch die Farbenempfindung, und zwar in der Weise, dass das Grau grünlichblau¹⁾ wird, nicht das Blau grau.

Wir sind aber mehr geneigt, wenn das Blau vom Grunde nicht mehr unterschieden werden kann, zu sagen, das Blau sei dem Grunde gleich geworden, und da derselbe bei grösserer Lichtstärke in uns eine farblose Empfindung erregt hat, so nennen wir das Blau bei so geringer Intensität dann farblos. Roth dagegen kann, da es blos aus Strahlen von *A* bis *D* besteht, nur schwarz oder farbig in seinem ursprünglichen Tone sein. Es kann nun der Fall eintreten, dass zwei Farben bei einem gewissen Grade der Lichtabschwächung in unserem Auge noch eine Empfindung der Farbe hervorrufen, wir aber die Blauempfindung nicht mehr als Farbenempfindung gelten lassen wollen, weil Weiss oder Weissgrau bei derselben Verdunkelung die gleiche Empfindung in uns erregt.

Was die Tonänderungen der Pigmentfarben bei Verdunkelung betrifft, so möchte ich darauf aufmerksam machen, dass man nach längerem Aufenthalte im Dunkelzimmer andere Aenderungen erhält, als wenn man, eben vom stärkeren Lichte kommend, in das Dunkelzimmer getreten ist. Es beruht dies darauf, dass wir Farben wesentlich anders empfinden, wenn wir vorher auf schwarzen Grund, als wenn wir auf weissen geblickt haben. (Hierbei sind nicht die Aenderungen gemeint, die dadurch hervorgerufen werden, dass dem ausgeruhten Auge alles heller erscheint.) Der Unterschied ist ständig der, dass mit dem gebrauchten Auge

angegebenen Veränderungen des Kupferoxydammoniaks, indem dort viel geringere Grade der Verdunkelung in Anwendung kamen. Auch blaue Medien erscheinen bei sehr grosser Verdunkelung und langer Adaption grünlichblau.

1) Bei einer Intensität des Lichtes, bei der das Spectrum an seinen Enden verkürzt ist, kann ein weisses Papier nicht einfach grau erscheinen, sondern die Einbusse der rothen und violetten Strahlen muss sich, da dieselben einander nicht complementär sind, in der Weise bemerkbar machen, dass ein Körper, der auch alle Strahlen gleichmässig reflectirt, bei dieser Intensität farbig erscheint. Die Resultante der noch wirksamen Strahlen ist ein lichtschwaches Grünlichblau. (Mondbeleuchtung).

mehr Roth gesehen wird als mit dem geschonten. Die Ursache hierfür scheint mir in dem farbigen Abklingen des Nachbildes eines weissen Objectes zu liegen, wobei, wie schon Helmholtz¹⁾ erwähnt, namentlich die rosenrothe Phase hervortritt.

Nach 5—10 Secunden langer einäugiger Fixation einer weissen Fläche ergeben sich für mich zwischen geschontem und gebrauchtem Auge folgende Unterschiede:

Bezeichnung des Pigmentes	Geschontes Auge	Gebrauchtes Auge
Cochenilleroth 1	stumpf, schmutzig	feurig, gesättigt
Carmin 3	fahl	feurig
Orange 4	blass (mehr gelblich)	mehr röthlich
Gelb 4	grünlichgelb	röthlichgelb
Grün 2	grün	gelblichgrün
Grün 1	gesättigtgrün	etwas verblasst
Ultramarin outremer 3	grünlich	wärmer
Ultramarin 1	wie Ultramarin 3	viel mehr violett
Neuviolett 7	viel mehr blau	mehr purpurn

Es ist zu bemerken, dass, je stärker die Beleuchtung des weissen Papiere ist, desto kleiner die Zeit der Fixation sein muss; bei directer Sonnenbeleuchtung genügt beinahe eine momentane Betrachtung. Wird die Betrachtung zu lange fortgesetzt, so tritt ein Zustand der Ermüdung ein, in dem die Farben wieder in anderer Weise verändert erscheinen. Ferner darf die Schonung des Auges nicht durch einfaches Schliessen des Lides bewerkstelligt werden, indem sich sonst das grüne Nachbild des durch das Lid gegangenen rothen Lichtes einmischt, das Auge muss ohne jeden Druck vollkommen lichtdicht verschlossen werden. Namentlich ist darauf zu achten, dass die Verbindungslinie der beiden Augen senkrecht zur Richtung der die Papiere erhellenden Lichtstrahlen ist, es ist dies nöthig wegen der Erscheinungen, die bei Fechner's seitlichem Fensterversuch auftreten.

1) Helmholtz, Phys. Optik. p. 367—375.

Die beschriebenen Unterschiede zwischen dem geschonten und gebrauchten Auge sind, wie dies bei allen Nachbildern der Fall ist, in der Frühe am besten wahrnehmbar; sie sind durchaus nicht individueller Natur, sondern wurden mir von jedermann bestätigt. Hr. Prof. v. Bezold, dem ich die Versuche zeigte, war erstaunt über die Deutlichkeit der Veränderungen.

Die Unterschiede sind grösser bei den dunklen Farben Violett, Blau und Roth als bei dem hellen Gelb; wird das Gelb verdunkelt, so treten sie auch bei diesem in sehr frappanter Weise auf. Es scheint mir dies eine Bestätigung dafür zu sein, dass wir es hier mit einer bestimmten Phase eines positiven Nachbildes zu thun haben, denn das Nachbild wird um so intensiver sein, je geringer das reagirende Licht ist.

Welch geringen Werth die Beobachtung der Tonänderungen von Farben bei Verdunkelung ohne Kenntniss dieser Erscheinungen hat, wird aus folgendem Versuch hervorgehen.

Nach einem viertelstündigen Aufenthalt im Dunkelzimmer sah ich mit dem einen Auge durch eine Oeffnung 20 Secunden nach einem diffus beleuchteten weissen Carton, das andere Auge blieb sorgfältig verschlossen. Hierauf blickte ich mit dem dem Licht ausgesetzt gewesenen Auge auf einen grösseren Bogen des Gelb 4, dasselbe erschien mir bei vollständig geöffnetem Diaphragma rein gelb, ging aber dann bei allmählicher Abschwächung des Lichtes durch Orange in ein derbes Rothbraun über. Bei dem gleichen Grade der Lichtabschwächung erschien dasselbe Gelb dem bisher geschont gewesenen Auge blassgrün, welcher Ton bei Verstärkung des Lichtes durch Gelbgrün in Gelb überging.

Es ergibt sich hieraus eine Vorsichtsmaassregel, die bei Untersuchungen über die Veränderungen des Farbentones durch Verdunkelung nicht ausser acht gelassen werden darf, es ist nämlich ein ganz bestimmter Modus des Ausruhens nöthig; derselbe besteht entweder in der Schliessung der Augen oder besser in der ungezwungenen Betrachtung einer grösseren schwarzen Sammtfläche.

In der Vernachlässigung dieser Vorsichtsmaassregel sowie

in der Anwendung von Rauchgläsern behufs Lichtabschwächung ist wohl die Ursache der Verschiedenheit der Beobachtungen von Chodin und mir zu suchen. Ausserdem hat Chodin übersehen, dass im dispersiven Spectrum die Brechungsexponenten nicht proportional den Wellenlängen wachsen; dies hatte eine verschiedene Interpretation gleicher Beobachtungen zur Folge.

Die von mir erhaltenen Resultate lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

„Die Analogie der Aenderungen von Spectralfarben und Pigmentfarben ist keine vollständige. Aus der Aenderung einer homogenen Farbe kann gar kein Schluss auf die Aenderung des entsprechenden Pigmentes gemacht werden, sondern dessen Aenderung ist die Resultante aus den Aenderungen der das Pigment componirenden homogenen Farben.“

Das gesammte Verhalten der homogenen Farben bei Lichtabschwächung erklärt sich aus der Young-Helmholtz'schen Theorie durch die Annahme:

Einer Verringerung der Intensität verschiedenfarbigen Lichtes entspricht eine verschieden grosse Verminderung der Empfindungsstärke in der Weise, dass dieselbe für Strahlen kleinerer Wellenlänge, gleichviel welchem Theile des Spectrums sie angehören, langsamer abnimmt als für Strahlen grösserer Wellenlänge.“

Ich glaube, dass es als eine neue Gewähr für die Richtigkeit der Young-Helmholtz'schen Theorie dreier Grundempfindungen betrachtet werden muss, dass sie für eine solche Summe der verschiedenartigsten Erscheinungen durch eine Verallgemeinerung eine Erklärung gibt.

VII. *Ueber den Einfluss der Deformation auf die electrische Leitungsfähigkeit;*
von August Witkowski.

Ich lasse eine kurze Beschreibung der Versuche folgen, welche ich im vergangenen Winter auf Anregung Sir William Thomson's und in dessen Laboratorium über den obigen Gegenstand angestellt habe. Wird ein Leiter der Electricität einer beliebigen Deformation unterworfen, so wird hierdurch seine electrische Leitungsfähigkeit geändert. War derselbe ursprünglich isotrop, so erlangt er im allgemeinen äolotrope Eigenschaften, ausgenommen in dem Falle, wenn die Deformation in einer homogenen Compression oder Dilatation besteht.

Es lässt sich leicht zeigen, (ähnlich wie es in der Theorie der isotropen festen elastischen Körper geschieht) dass obige Aenderung, für den Fall eines homogenen und isotropen Leiters, von zwei Constanten abhängig gemacht werden kann.

Vorausgesetzt dass die Constanten von einander unabhängig sind, ist ihre Wahl vollkommen beliebig. Wir wollen dieselben (nach Analogie der Constanten für Volumen und Formelasticität) auf folgende Weise definiren:

1. Wird ein homogener und isotroper Leiter ohne Aenderung der Gestalt auf solche Weise comprimirt, dass sich dessen Volumen im Verhältniss:

$$\frac{1}{1 - \theta},$$

verkleinert, so wächst dessen Leitungsfähigkeit im Verhältniss:

$$\frac{1}{1 + \varrho \theta}.$$

Der Leiter bleibt dabei isotrop.

Wir bezeichnen ϱ als den Volumencoefficienten der Leitungsfähigkeit.

2. Unterwirft man obigen Leiter einer reinen Formänderung, und zwar so, dass derselbe in einer Richtung eine Elongation $\frac{1}{2}\alpha$, in einer dazu senkrechten die gleiche Contraction erfährt, während in der dritten, zu den beiden er-

sten senkrechten Richtung keine Längenänderung eintritt, dann verkleinert sich die Leitungsfähigkeit in der ersten der genannten Richtungen im Verhältniss:

$$\frac{1}{1 - \sigma \alpha},$$

wächst in der zweiten im Verhältniss:

$$\frac{1}{1 + \sigma \alpha}$$

und bleibt in der dritten ungeändert. σ bezeichnet den Form-coëfficienten der Leitungsfähigkeit.

Es wird hierbei vorausgesetzt, dass die Aenderung der Leitungsfähigkeit der betreffenden Deformation proportional gesetzt werden darf. Ich habe gefunden, dass dies für kleine Deformationen in der That der Fall ist, während für grössere das Gesetz weit verwickelter wird, ja sogar, wie Tomlinson neulich zeigte, die Richtung der Aenderung sich umkehren kann.

Mit Zuziehung der eben angeführten Constanten kann man nun, wie ich an einer anderen Stelle zeigte¹⁾, den Stromlauf in einem auf beliebige Weise deformirten Leiter angeben.

Ich beschränke mich auf die Betrachtung eines für das Experiment besonders wichtigen Falles, nämlich der Aenderung des Widerstandes eines der Länge nach gespannten Drahtes.

Bezeichnet man durch λ die Längendilatation desselben und durch $\mu\lambda$ die Quercontraction, so kann man die betreffende Deformation des Drahtes als zusammengesetzt betrachten aus drei anderen: und zwar aus einer gleichförmigen räumlichen Dilatation, es sei diese gleich Θ (nach obiger Bezeichnungsweise), und aus zwei der Grösse nach gleichen, einfachen Formänderungen. Jede derselben gibt nach der Längenrichtung des Drahtes eine Dilatation $\frac{1}{2}\alpha$ und eine gleiche Quercontraction; die letzteren nach zwei zu einander senkrechten Richtungen im Querschnitt.

Es ist nun:

$$\lambda = \frac{\Theta}{3} + \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha}{2}, \quad \mu\lambda = \frac{\alpha}{2} - \frac{\Theta}{3},$$

1) Witkowski, Ber. d. Krak. Ac. d. Wiss. 9. 1881.

daher: $\Theta = 3\lambda\{1 - \frac{1}{3}(1 + \mu)\}$, $\alpha = \frac{1}{3}\lambda(1 + \mu)$.

Unter obiger Voraussetzung der Proportionalität gilt für die Aenderungen der Leitungsfähigkeit das Princip der Superposition, ebenso wie für elastische Deformationen. Bezeichnet man daher durch k_0 die Leitungsfähigkeit des betreffenden Materials im zwangsfreien Zustande, dann hat man nach der Längenrichtung eine Aenderung derselben:

$$= -k_0 \varrho \Theta,$$

herrührend von der ersten der erwähnten Deformationscomponenten und: $-2k_0 \sigma \alpha$,

von den beiden anderen. Es ist daher die longitudinale Leitungsfähigkeit des gespannten Drahtes:

$$k = k_0(1 - \varrho \Theta - 2\sigma \alpha),$$

oder:

$$k = k_0\{1 - \lambda[\varrho(1 - 2\mu) + \frac{1}{3}\sigma(1 + \mu)]\}.$$

Es seien:

$$L, \Omega \text{ und } R_0$$

die ursprünglichen Werthe der Länge, des Querschnittes und des Widerstandes. Ich setze voraus, dass man schreiben darf:

$$R_0 = \frac{L}{k_0 \Omega},$$

dann ist nach erfolgter Dilatation:

$$R = \frac{L(1 + \lambda)}{k_0 \Omega(1 - 2\mu\lambda)\{1 - \lambda[\varrho(1 - 2\mu) + \frac{1}{3}\sigma(1 + \mu)]\}},$$

da Länge und Querschnitt die Werthe:

$$L(1 + \lambda) \text{ und } \Omega(1 - 2\mu\lambda)$$

erhalten.

Entwickelt man obigen Ausdruck nach Potenzen von λ und bleibt bei der ersten stehen, so ergibt sich die folgende Formel für Widerstandsberechnungen:

$$R = R_0(1 + s\lambda), \quad s = 1 + 2\mu + \varrho(1 - 2\mu) + \frac{1}{3}\sigma(1 + \mu).$$

Ich habe den Coëfficienten s für einen Messingdraht bestimmt, der eine Dichte $= 8,491 \text{ gr}/\text{cm}^3$ und einen Elasticitätsmodulus $= 99,838 \times 10^{10} \text{ (c.g.s.)}$ besass. Der Querschnitt des Drahtes betrug $0,001831 \text{ cm}^2$, die Länge nahezu 6 m.

Es ergab sich: $s = 2,13$.

Von der Belastung 0 angefangen bis zu einer von nahezu 3,6 kg (etwa ein Drittel derjenigen, bei welcher der Draht riss), fand ich für s beinahe ganz constante Werthe.

In einer besonderen Versuchsreihe bestimmte ich noch das Verhältniss der Quercontraction zur Längendilatation für den angewendeten Draht und fand:

$$\mu = 0,3953.$$

Ein Verfahren, ähnlich demjenigen, wie man es zur Messung der Elasticitätsconstanten anwendet, führt nun zur Bestimmung der Grössen ρ und σ .

Sir W. Thomson hat einen überaus sinnreichen Apparat zur Bestimmung der Grösse σ angegeben¹⁾ und beauftragte mich mit der Ausführung der Messungen mit demselben.²⁾

Ein electricischer Strom wird der Länge nach durch eine metallene Röhre von kreisförmigem Querschnitt geleitet, in deren Inneren und mitten auf der Axe ein kleiner Magnet frei um die Verticale drehbar aufgehängt ist. Die magnetische Axe desselben wird senkrecht zur Axe der Röhre eingestellt. Der Strom in der Röhrenwandung übt keine Kraft auf den Magnet aus. Wird aber der Röhre eine Torsion ertheilt, so bemerkt man eine Ablenkung des Magnets. Die electromagnetische Kraft des Stromes wird auf die Weise gemessen, dass man denselben Strom durch einen kreisförmigen, ausserhalb der Röhre gelegenen Leiter führt und dessen Entfernung vom Magnet so lange ändert, bis die electromagnetische Kraft desselben am Orte der Magnetnadel jene des Röhrenstromes aufhebt. Man erreicht durch diese Anordnung den Vortheil, dass etwaige Aenderungen der Intensität des Stromes ohne Einfluss auf das Resultat bleiben.

Wir wollen zusehen, wie man aus der Grösse der magnetischen Kraft des Röhrenstromes auf die Grösse der Constanten σ schliesst. Wir denken uns vorläufig die Röhrenwand unendlich dünn. Durch Torsion erfährt jeder Theil derselben eine einfache Formänderung; die Linien der grössten Elongation, resp. Contraction bilden mit der Richtung der Röhrenaxe Winkel von 45° und liegen in der tangirenden

1) W. Thomson, Trans. Roy. Soc. 1879.

2) Witkowski, Trans. Roy. Soc. Edinb. 1881. 30. p. 413.

Ebene. Bezeichnet r den Radius der Röhre und q die Torsion im Bogenmaass für die Einheit der Länge, so wird die Elongation, resp. Contraction nach den genannten Richtungen durch:

$$\frac{\alpha}{2} = \frac{qr}{2},$$

gemessen. Nach den vorigen Betrachtungen erhält die Leitungsfähigkeit in diesen beiden Richtungen die Werthe:

$$k_0(1 - \alpha\sigma) \text{ und } k_0(1 + \alpha\sigma).$$

Ist c der Strom im zwangsfreien Zustande der Röhre, für die Längeneinheit des Umfanges genommen, so erhält man in der tordirten Röhre einen Strom, der die Röhre schraubenartig in einem der Torsion entgegengesetzten Sinne umkreist. Die transversale Componente derselben ist:

$$c\alpha\sigma,$$

und gibt im Inneren der Röhre (sofern dieselbe als unendlich lang im Verhältniss zum Radius betrachtet werden kann) ein magnetisches Feld von der Intensität:

$$4\pi c\sigma q r.$$

Dies ist mit der magnetischen Kraft zu vergleichen, welche vom kreisförmigen Leiter herrührt und auf bekannte Weise berechnet wird. Bei der Vergleichung fällt c fort, und man erhält σ , ausgedrückt durch lauter bekannte Grössen.

Bei der Ausführung der Messungen wurde sowohl auf die Dicke der Röhrenwand als auch auf die Länge derselben Rücksicht genommen, und es ergab sich für Messing:

$$\sigma = 0,158.$$

Stellt man diesen Werth zusammen mit jenen für s und μ , die ich oben angegeben habe, und berücksichtigt den Ausdrück:

$$s = 1 + 2\mu + \rho(1 - 2\mu) + \frac{1}{3}\sigma(1 + \mu),$$

so berechnet man:

$$\rho = 0,217.$$

Das positive Zeichen dieser Grösse deutet darauf hin, dass gleichförmige Compression die Leitungsfähigkeit des Messings verbessert.

Es ist wohl interessant, zu bemerken, dass eine gleichmässige Dilatation, durch die Wirkung der Wärme hervor-

gebracht, einen bedeutend grösseren Einfluss auf die Leitungsfähigkeit ausübt, wie eine gleiche, bei constanter Temperatur durch mechanische Kräfte erzeugte Dilatation. Es ist hieraus zu schliessen, dass die Leitungsfähigkeit als eine Function der Temperatur sowohl wie der Dichtigkeit angesehen werden muss.

Lemberg, im Februar 1882.

VIII. *Untersuchungen über die Höhe der Atmosphäre und die Constitution gasförmiger Weltkörper; von A. Ritter in Aachen.*

Dreizehnte Abtheilung.

§ 49. Abweichungen von der adiabatischen Zustandslinie.

Der Gleichgewichtszustand eines gasförmigen Weltkörpers setzt das Vorhandensein einer bestimmten Quantität von innerer Wärme voraus, und jede Wärmeabgabe nach aussen bedingt eine Störung dieses Gleichgewichtszustandes. Die Ermittlung der Zustandsänderung, welche ein gasförmiger Weltkörper infolge der Wärmeausstrahlung erleidet, ist daher als ein Problem der „dynamischen“ Theorie gasförmiger Weltkörper zu behandeln. Da eine vollständige Lösung dieses Problems erst dann möglich sein wird, wenn die Gesetze der Wärmestrahlung und des Verhaltens der Gase bei hohen Temperaturen genauer bekannt sein werden, so erscheint es rathsam, bei dem ersten Versuche der Entwicklung einer solchen Theorie auf dieselbe Weise wie bei Aufstellung der „statischen“ Theorie zu verfahren: nämlich auszugehen von der vereinfachenden Voraussetzung der unbeschränkten Gültigkeit des Mariotte'schen Gesetzes — unter Vorbehalt einer späteren Ausführung derjenigen Correctionen, welche wegen der Abweichungen von jenem Gesetze erforderlich sein werden.

Bei Entwicklung der „statischen“ Theorie wurde die Hypothese aufgestellt und näher begründet: dass die „adiabatische“ Zustandslinie als diejenige zu betrachten

ist, welche dem natürlichen Gleichgewichtszustande der frei im Raume schwebenden, ihrer eigenen Gravitationswirkung überlassenen Gaskugel entspricht. Jedoch wurde schon in § 18 auf die Möglichkeit hingewiesen, dass durch Wärmeübertragung von den inneren heisseren auf die äusseren kälteren Schichten vielleicht eine Abweichung von der adiabatischen Zustandslinie hervorgebracht werden kann. Solche Abweichungen sind namentlich dann zu erwarten, wenn die Gaskugel infolge der allmählich fortschreitenden Contraction bereits einen sehr grossen Potentialwerth erreicht hat, weil in diesem Falle Massen von grosser Temperaturdifferenz in verhältnissmässig kleinen Abständen voneinander sich befinden.

Bei Aufstellung der „dynamischen“ Theorie wird man zu berücksichtigen haben, dass die fortgesetzte Wärmeabgabe nach aussen hin ebenfalls zu denjenigen Ursachen gehört, welche eine dauernde Abweichung von der adiabatischen Zustandslinie hervorbringen können. Von der Möglichkeit einer derartigen Wirkung der Wärmeausstrahlung überzeugt man sich leicht durch nähere Untersuchungen von zwei extremen Fällen: indem man das eine mal annimmt, dass ausschliesslich der Oberflächenschicht, und das andere mal, dass ausschliesslich dem centralen Theile eine bestimmte Wärmequantität entzogen wird.

Im ersteren Falle werden die infolge des Entropieverlustes dichter gewordenen Massentheilchen von der Oberfläche nach dem Mittelpunkte sinken, und dabei ist der Fall recht wohl denkbar, dass die Dauer der sinkenden Bewegung zu einer vollständigen Temperatúrausgleichung mit der umgebenden Masse nicht ausreichte. Die sinkenden Massentheilchen werden in diesem Falle den Mittelpunkt mit einer Temperatur erreichen, welche niedriger ist als die der Umgebung, und da keine Ursachen vorhanden sind, welche ein Wiederaufsteigen der kälteren Massentheilchen hervorbringen könnten, so wird eine Ansammlung von relativ kalten Massen daselbst stattfinden können. Die Mittelpunktstemperatur wird alsdann solange niedriger bleiben als die der Umgebung, bis durch Wärmeleitung nach und nach eine Temperatúrausgleichung hervorgebracht sein wird.

Ebenso wird auch in dem anderen extremen Falle eine dauernde Erniedrigung der Mittelpunktstemperatur eintreten können, in dem Falle nämlich, wenn es ausschliesslich der centrale Theil war, welchem eine gewisse Wärmequantität entzogen wurde. Wenn z. B. dem im Centrum befindlichen kugelförmigen Massenelemente soviel Wärme entzogen wird, dass der Radius desselben bis auf die Hälfte abnimmt, so wird an der Oberfläche desselben der Druck pro Flächeneinheit bis auf das Vierfache wachsen, da das Gewicht der über einem Flächenelemente befindlichen radialen Säule hierbei nur eine unendlich kleine Aenderung erleiden wird, und dieses Gewicht nunmehr auf eine Fläche drückt, welche auf den vierten Theil der ursprünglichen Grösse abgenommen hat. Während das Volumen des Elementes auf den achten Theil sich vermindert, wächst also der Druck auf das Vierfache, und die hierdurch bedingte Zustandsänderung entspricht der Gleichung:

$$(499) \quad p v^{\frac{2}{3}} = \text{const.}, \text{ oder: } T v^{-\frac{1}{3}} = \text{const.},$$

aus welcher sich ergibt, dass die absolute Temperatur bis auf die Hälfte abnehmen wird, wenn die Dichtigkeit bis auf das Achtfache wächst. Auch in diesem Falle wird daher die Wirkung der Wärmeabstrahlung im Hervorbringen einer Mittelpunktstemperatur bestehen, welche niedriger ist als die der umgebenden Masse.

Da jedoch ein solcher Zustand immer nur von beschränkter Dauer sein kann, insofern ein allseitig von wärmeren Massen umgebener kälterer Körper nach und nach die Temperatur der Umgebung annehmen muss, so darf man behaupten: dass die „isothermische“ Zustandslinie die äusserste Grenze repräsentirt, bis zu welcher eine dauernde Abweichung von der adiabatischen Zustandslinie sich erstrecken kann. Um den Einfluss solcher Abweichungen auf das Gesetz der Massenvertheilung zu ermitteln, wird es daher erforderlich sein, zunächst die Eigenschaften der „isothermischen“ Zustandslinie genauer zu untersuchen.

§. 50. Differentialgleichung der isothermischen Gaskugel.

Für den Gleichgewichtszustand einer dem Mariotte'schen Gesetze unterworfenen Gasmasse, deren Temperatur überall dieselbe Grösse hat, gilt die Bedingungsgleichung:

$$(500) \quad \frac{p}{\gamma} = \tau = \text{const.},$$

in welcher p den Druck pro Flächeneinheit, und γ das Gewicht pro Cubikeinheit bedeuten soll.

Wenn mit Ng die Gravitationsbeschleunigung im Abstände r , und mit vNg die Gravitationsbeschleunigung im Abstände ϱ vom Gravitationscentrum bezeichnet wird, so ist die der Zunahme $d\varrho$ entsprechende Druckzunahme zu berechnen aus der Gleichung:

$$(501) \quad dp = -Nv\gamma d\varrho,$$

welcher man nach Substitution des aus der vorhergehenden Gleichung für p zu entnehmenden Werthes auch die folgende Form geben kann:

$$(502) \quad v = -\frac{r}{N\gamma} \cdot \frac{d\gamma}{d\varrho}.$$

Für den Differentialquotienten von v , nach ϱ genommen, erhält man hieraus die Gleichung:

$$(503) \quad \frac{dv}{d\varrho} = -\frac{r}{N} \left\{ \frac{1}{\gamma} \frac{d^2\gamma}{d\varrho^2} - \frac{1}{\gamma^2} \left(\frac{d\gamma}{d\varrho} \right)^2 \right\}.$$

Nach dem Newton'schen Gravitationsgesetze kann die Verhältnisszahl v auch berechnet werden aus der Gleichung:

$$(504) \quad v = \frac{Mr^2}{S\varrho^2},$$

wenn mit M die in der Kugel vom Halbmesser ϱ enthaltene Masse, und mit S die in der Kugel vom Halbmesser r enthaltene Masse bezeichnet wird. Aus der letzteren Gleichung erhält man für den Differentialquotienten von v den folgenden Ausdruck:

$$(505) \quad \frac{dv}{d\varrho} = \frac{r^2}{S} \left(\frac{1}{\varrho^2} \frac{dM}{d\varrho} - \frac{2M}{\varrho^3} \right).$$

Als Masseneinheit soll diejenige Masse gewählt werden, welche an der Erdoberfläche 1 kg wiegt; dann ist:

$$(506) \quad dM = 4\pi\gamma\varrho^2 d\varrho$$

zu setzen, und wenn man zugleich für M den aus Gleichung (504) zu entnehmenden Werth einsetzt, so erhält man die Gleichung:

$$(507) \quad \frac{dv}{dq} = \frac{4\pi r^3 \gamma}{S} - \frac{2v}{q},$$

welcher man mit Benutzung des in Gleichung (502) für v gefundenen Ausdrucks auch die folgende Form geben kann:

$$(508) \quad \frac{dv}{dq} = \frac{4\pi r^3 \gamma}{S} + \frac{2r}{N\gamma q} \cdot \frac{d\gamma}{dq}.$$

Wenn mit γ_1 die Dichtigkeit im Abstände r vom Gravitationscentrum, und mit $q = n\gamma_1$ die „mittlere“ Dichtigkeit der Kugel vom Halbmesser r bezeichnet wird, so ist hierin:

$$(509) \quad S = \frac{4}{3}\pi r^3 q = \frac{4}{3}\pi r^3 n\gamma_1$$

zu setzen, und man gelangt nunmehr durch Gleichsetzung der beiden in den Gleichungen (508) und (503) für den Differentialquotienten von v gefundenen Ausdrücke zu der folgenden Gleichung:

$$(510) \quad \frac{d^2\gamma}{dq^2} - \frac{1}{\gamma} \left(\frac{d\gamma}{dq} \right)^2 + \frac{2}{q} \frac{d\gamma}{dq} + \frac{3N\gamma^2}{nr\gamma_1} = 0.$$

Die Form dieser Differentialgleichung kann man dadurch vereinfachen, dass man $\log(\gamma/\gamma_1) = z$ und $q/r = x$ setzt. Wenn zugleich abkürzungsweise die constante Grösse:

$$(511) \quad \frac{3Nr}{nr} = a$$

gesetzt wird, so kann man der obigen Differentialgleichung auch die folgende Form geben:

$$(512) \quad \frac{d^2z}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dz}{dx} + ae^z = 0.$$

Da die Function $z = \log(2/ax^2)$ dieser Differentialgleichung Genüge leistet, so kann man das allgemeine Integral derselben darstellen durch die Function:

$$(513) \quad z = \log \left(\frac{2u}{ax^2} \right),$$

indem man sich unter u eine veränderliche Grösse denkt, deren Aenderungsgesetz so beschaffen ist, dass die auf solche Weise definirte Function z nicht nur der obigen Differentialgleichung genügt, sondern auch die vorgeschriebenen Be-

dingungen erfüllt, nach welchen $\gamma = \gamma_1$ werden soll für $x = 1$, und $\gamma = \gamma_0$ für $x = 0$.

In unendlich grossem Abstände vom Gravitationscentrum ändert sich — wie im nächsten Paragraphen gezeigt und hier einstweilen als bewiesen vorausgesetzt werden soll — die Dichtigkeit dem umgekehrten Quadrate des Abstandes proportional.¹⁾ Hieraus folgt, dass die Grösse u mit unendlich wachsenden Werthen von x einem constanten Grenzwerthe sich nähern muss. Dieser constante Grenzwert kann aber von dem Werthe „Eins“ nicht verschieden sein, weil anderenfalls die Function z für unendlich grosse Werthe von x der obigen Differentialgleichung nicht mehr Genüge leisten würde; folglich ist:

$$(514) \quad \lim_{x=\infty} (z) = \log \left(\frac{2}{ax^2} \right).$$

Den numerischen Werth der Grösse a würde man, wenn die constante Grösse:

$$(515) \quad m = \frac{r}{Nr}$$

und die Verhältnisszahl n gegeben wären, berechnen können aus der Gleichung:

$$(516) \quad a = \frac{3}{nm}.$$

Die Bestimmung der beiden Constanten n und m , deren Werthe lediglich von der Wahl des Verhältnisses γ_0/γ_1 abhängen, kann mittelst der im folgenden Paragraphen anzuwendenden graphischen Integrationsmethode ausgeführt werden.

§ 51. Graphische Darstellung des Gesetzes der Massenvertheilung.

Indem man die am Schlusse des vorigen Paragraphen gewählte Bezeichnungsweise in Gleichung (502) einführt und dieselbe alsdann integrirt, gelangt man zu den folgenden Gleichungen:

$$(517) \quad -m \frac{d\gamma}{\gamma} = v dx,$$

1) Vergl. Max Thiesen: „Ueber die Verbreitung der Atmosphäre.“ Berlin 1878.

$$(518) \quad -m \int_{\gamma_0}^{\gamma} \frac{d\gamma}{\gamma} = \int_0^x v dx.$$

Das auf der rechten Seite der letzteren Gleichung stehende Integral kann auf die in Fig. 21 angedeutete Weise durch die von der Gravitationscurve begrenzte (in der Figur schraffierte) Fläche α geometrisch dargestellt werden. Wenn man zugleich:

$$(519) \quad \frac{\gamma_0}{\gamma} = \varepsilon$$

setzt und mit dem Index 1 diejenigen Werthe bezeichnet, welche die veränderlichen Grössen für $x=1$ annehmen, so

kann man das Resultat der Integration darstellen durch die Gleichung:

$$(520) \quad m = \frac{\alpha}{\log \varepsilon} = \frac{\alpha_1}{\log \varepsilon_1}.$$

Nach dieser Gleichung kann man für jeden Werth von x den zugehörigen Werth von $\log \varepsilon$ berechnen, indem man für die Flächengrössen α und α_1 die aus Fig. 21 zu entnehmenden Werthe einsetzt. Man würde daher die obige Gleichung zur Construction der in Fig. 22 dargestellten Curve der Dichtigkeiten benutzen können, wenn die Gravitationscurve bereits bekannt wäre.

Zur Construction der Gravitationscurve würde die Gleichung (504) zu benutzen sein, welcher man die folgende Form geben kann:

$$(521) \quad v = \frac{1}{x^2} \cdot \frac{M}{S}.$$

Fig. 21.

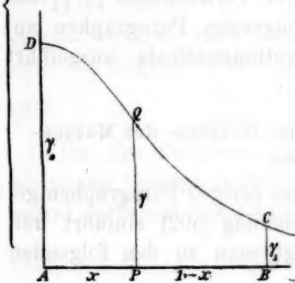
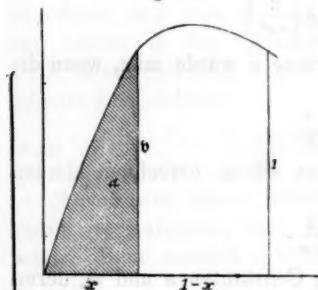


Fig. 22.

Nach Gleichung (506) verhalten sich die Massen M und S wie die Trägheitsmomente der Flächen $APQD$ und $ABCD$ in Bezug auf die Axe AD . Wenn man diese Trägheitsmomente resp. mit \mathfrak{I} und \mathfrak{I}_1 bezeichnet, so erhält man für v den Werth:

$$(522) \quad v = \frac{1}{x^2} \cdot \frac{\mathfrak{I}}{\mathfrak{I}_1}.$$

Nach dieser letzteren Gleichung würde man die Gravitationscurve construiren können, wenn die Dichtigkeitscurve bereits bekannt wäre.

Mit Hülfe der beiden Gleichungen (520) und (522) kann man nunmehr die Construction der beiden Curven in der Weise ausführen, dass man zunächst für die Dichtigkeitscurve DQC eine willkürlich zu wählende Form annimmt und hieraus nach Gleichung (522) die zugehörige Gravitationscurve ableitet, aus welcher dann nach Gleichung (520) eine neue Dichtigkeitscurve abgeleitet werden kann. Wenn diese letztere zufällig mit der zuerst willkürlich angenommenen Curve zusammenfiel, so würden hiermit die richtigen Formen der beiden Curven bereits gefunden sein. Anderenfalls würde die neu erhaltene Dichtigkeitscurve als Ausgangspunkt für eine abermalige Anwendung des obigen Verfahrens zu benutzen sein.

Indem man dieses Correctionsverfahren so lange wiederholt, bis eine völlige Uebereinstimmung erreicht ist zwischen der neu abgeleiteten Dichtigkeitscurve und derjenigen, welche für die letzte Correction den Ausgangspunkt bildete, findet man schliesslich die genaueren Formen derjenigen beiden Curven, welche den obigen beiden Bedingungsgleichungen Genüge leisten. Die Ausführung dieses Verfahrens wird erleichtert durch den Umstand, dass — wie aus der folgenden Untersuchung sich ergeben wird — mit wachsenden Werthen von x die Dichtigkeitscurve allmählich übergeht in eine Curve, deren Ordinaten dem umgekehrten Quadrate von x proportional abnehmen, und die Gravitationscurve in eine Curve, deren Ordinaten der umgekehrten ersten Potenz von x proportional abnehmen.

Da die Wahl der als Längeneinheit für die Abscissen

x gewählten Grösse r eine willkürliche ist, so darf bei Anwendung des oben erklärten Constructionsverfahrens für das Verhältniss:

$$(523) \quad \varepsilon_1 = \frac{\gamma_0}{\gamma_1},$$

irgend ein Werth angenommen werden, welcher grösser als eins ist, übrigens aber beliebig gewählt werden kann, da es immer einen bestimmten Werth $\varrho = r$ geben muss, für welchen $\gamma = \gamma_1$ wird. Wenn man zunächst: $\varepsilon_1 = \infty$ setzt, so ergibt sich, dass die Gleichung:

$$(524) \quad \gamma = \frac{\gamma_1}{x^2}$$

das Gesetz der Dichtigkeitsänderung richtig darstellt, wie auf folgende Art bewiesen werden kann.

Aus der letzteren Gleichung erhält man für das Verhältniss der Trägheitsmomente den Werth:

$$(525) \quad \frac{\bar{x}}{\bar{x}_1} = \frac{\int_0^x dx}{\int_0^1 dx} = x.$$

Die Gleichung der zugehörigen Gravitationscurve (522) nimmt hiernach die folgende Form an:

$$(526) \quad v = \frac{1}{x}.$$

Nach den obigen Gleichungen würde für jeden endlichen Werth von x sowohl die Grösse α als auch die Grösse $\log \varepsilon$ unendlich gross werden; denn es wird:

$$(527) \quad \alpha = \int_0^x \frac{dx}{x},$$

$$(528) \quad \log \varepsilon = \log \left(\frac{\gamma_0}{\gamma} \right) = \log \left(\frac{\gamma_0}{\gamma_1} x^2 \right).$$

Für das Verhältniss dieser beiden Grössen erhält man also den unbestimmten Ausdruck:

$$(529) \quad \frac{\alpha}{\log \varepsilon} = \frac{\infty}{\infty}.$$

Um nachzuweisen, dass dieses Verhältniss einen bestimmten constanten Werth hat, wie die Bedingungsgleichung (520) dies vorschreibt, kann man:

$$(530) \quad \alpha = \lim_{\delta \rightarrow 0} \left(\int_{\delta}^x \frac{dx}{x} \right),$$

$$(531) \quad \gamma_0 = \lim_{\delta \rightarrow 0} \left(\frac{\gamma_1}{\delta^3} \right)$$

setzen. Man erhält dann für jenes Verhältniss den bestimmten Werth:

$$(532) \quad \frac{\alpha}{\log \varepsilon} = \lim_{\delta \rightarrow 0} \left\{ \frac{\log \left(\frac{x}{\delta} \right)}{\log \left(\frac{x^3}{\delta^3} \right)} \right\} = \frac{1}{3}.$$

Nach Gleichung (520) wird also in diesem Falle die Constante $m = \frac{1}{3}$, und wenn man den in Gleichung (509) für die Masse S gefundenen Ausdruck dem aus den Gleichungen (524) und (506) zu berechnenden Werthe:

$$(533) \quad S = 4\pi r^3 \gamma_1 \int_0^1 dx$$

gleich setzt, so findet man, dass die Constante $n = 3$ wird. Hiernach ergibt sich aus Gleichung (516), dass in diesem Falle die Constante $a = 2$ wird.

Da bei endlicher Grösse der Mittelpunktsdichtigkeit dem angenommenen Werthe: $\varepsilon_1 = \infty$ der Werth: $r = \infty$ entsprechen würde, so folgt hieraus, dass für unendlich grosse Werthe von ρ das Gesetz der Dichtigkeitsänderung durch die Gleichung (524) dargestellt wird, womit die Richtigkeit der am Schlusse des vorigen Paragraphen bei Ableitung der Gleichung (514) einstweilen gemachten Voraussetzung nachgewiesen ist.

Die Gleichung (524) darf jedoch ausschliesslich für das Gebiet der unendlich grossen Werthe von ρ als richtige Darstellung des Gesetzes der Dichtigkeitsänderung angesehen werden. Um für „endliche“ Werthe von ρ die zugehörigen Werthe der Grösse γ zu finden, müsste man einen bestimmten „endlichen“, übrigens beliebig anzunehmenden Werth der Verhältnisszahl ε_1 als Ausgangspunkt für die Untersuchung wählen, bei welcher dann die oben erklärte graphische Methode angewendet werden kann. Wenn man bei-

spielsweise $\varepsilon_1 = 100$ annimmt, so erhält man die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Zahlenwerthe.

$x =$	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
$\mathcal{I} =$	100	74,0	35,7	17,7	9,41	5,52	3,51	2,38	1,71	1,29	1
$\gamma_1 =$											
$b =$	0	2,40	3,08	2,83	2,414	2,03	1,72	1,48	1,28	1,13	1
$\alpha =$	0	0,125	0,417	0,717	0,979	1,201	1,388	1,548	1,683	1,803	1,908
$u =$	0	0,763	1,473	1,645	1,553	1,423	1,3	1,2	1,136	1,077	1,031
$\frac{\mathcal{I}}{\gamma_1} =$	0	0,028	0,144	0,298	0,452	0,594	0,724	0,846	0,96	1,068	1,17

Die in der untersten Horizontalreihe stehenden Zahlen sind den Massen proportional, insofern die Massen M und S resp. zu berechnen sind aus den Gleichungen:

$$(534) \quad M = 4\pi r^3 \int_0^x \gamma x^2 dx = 4\pi r^3 \mathcal{I},$$

$$(535) \quad S = 4\pi r^3 \mathcal{I}_1.$$

Man erhält also die den obigen Werthen von x entsprechenden Massenzahlen, indem man jene Zahlenwerthe mit dem Factor $4\pi r^3 \gamma_1$ multiplicirt.

Wenn man die in den Gleichungen (535) und (509) für die Grösse S angegebenen Werthe einander gleich setzt, so erhält man für die Constante n nach obiger Tabelle den Werth:

$$(536) \quad n = 3 \frac{\mathcal{I}_1}{\gamma_1} = 3 \cdot 1,17 = 3,51.$$

Die obige Tabelle zeigt ferner, dass $\alpha_1 = 1,908$ ist; man erhält daher nach Gleichung (520) für die Constante m den Werth:

$$(537) \quad m = \frac{\alpha_1}{\log \varepsilon_1} = \frac{1,908}{\log 100} = 0,4143,$$

und für die Constante a ergibt sich nunmehr aus Gleichung (516) der Werth:

$$(538) \quad a = \frac{3}{3,51 \cdot 0,4143} = 2,063.$$

Mit unendlich wachsendem Abstände vom Gravitationscentrum nähert sich also das Dichtigkeitsverhältniss γ/γ_1 nach Gleichung (514) dem Grenzwerte:

$$(539) \quad \lim_{x=\infty} \left(\frac{\gamma}{\gamma_1} \right) = \frac{2}{2,063 \cdot x^2} = \frac{0,9695}{x^2}.$$

Aus Gleichung (520) ergibt sich für die Grösse v als Differentialquotient von α , nach x genommen, der Werth:

$$(540) \quad v = \frac{d\alpha}{dx} = \frac{m}{\varepsilon} \cdot \frac{d\varepsilon}{dx},$$

und da die Grösse ε nach Gleichung (514) mit unendlich wachsendem Werthe von x dem Grenzwerte:

$$(541) \quad \lim_{x=\infty} (\varepsilon) = \frac{\varepsilon_1 \alpha x^2}{2}$$

sich nähert, so erhält man für den Grenzwert, welchem die Grösse v sich nähert, indem man diesen Ausdruck für ε einsetzt, die Gleichung:

$$(542) \quad \lim_{x=\infty} (v) = \frac{2m}{x} = \frac{0,8286}{x}.$$

Zu denselben Resultaten gelangt man durch Anwendung der oben erklärten graphischen Methode, indem man die Berechnung der beiden Curven über die Grenzen der vorigen Tabelle hinaus weiter fortsetzt. Man erhält auf diese Weise z. B. die nachfolgenden zusammengehörigen Zahlenwerthe:

$x =$	1	1,5	2	2,5	3	3,5	10	100	∞
$\frac{x}{\gamma_1} =$	1	0,388	0,206	0,1302	0,0909	0,0673	0,01	0,0001	$\frac{0,9695}{x^2}$
$v =$	1	0,626	0,439	0,338	0,271	0,227	0,08	0,0084	$\frac{0,8286}{x}$
$\alpha =$	1,908	2,30	2,56	2,75	2,90	3,03	3,83	5,7	$0,8286 \cdot \log x$
$u =$	1,031	0,90	0,852	0,839	0,844	0,85	1	1	1
$\frac{x}{\gamma_1} =$	1,17	1,65	2,06	2,47	2,88	3,29	9,14	99,1	$0,9695 \cdot x$

Die nach obigen Tabellen zu construirende Zustandslinie der isothermischen Gaskugel ist für jede beliebige Temperatur, für jede beliebige Mittelpunktsdichtigkeit und für jede beliebige Gasart, welche dem Mariotte'schen Gesetze unterworfen ist, als gültig zu betrachten, da man bei Construction der Dichtigkeitscurve als Längeneinheit für die Abscissen x immer denjenigen Abstand wählen kann, in welchem die Dichtigkeit den hundertsten Theil von der Mittelpunktsdichtigkeit beträgt. In diesem Sinne darf man behaupten: dass es überhaupt nur eine einzige isothermische Zustandslinie gibt, insofern die für jeden besonderen Fall zu construirende Dicht-

tigkeitscurve bei entsprechender Wahl des Maassstabes stets mit der oben berechneten zur Deckung gebracht werden kann.

Wenn man für die Constante ϵ_1 statt des Werthes 100 irgend einen anderen Werth angenommen hätte, so würde man für die übrigen Constanten ebenfalls andere Werthe erhalten haben. In der nachfolgenden Tabelle sind diejenigen Werthe zusammengestellt, welche man für die Constanten erhält, indem man für die Grösse ϵ_1 der Reihe nach diejenigen Werthe von ϵ annimmt, welche nach der obigen Tabelle im vorigen Falle den verschiedenen Werthen von x entsprechen.

$x = 0$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
$\epsilon_1 = 1$	1,35	2,8	5,64	10,63	18,12	28,57	42,02	58,11	77,58	100
$\alpha_1 = 0,5$	0,521	0,68	0,84	1,014	1,183	1,345	1,499	1,642	1,778	1,908
$m = \infty$	1,726	0,67	0,49	0,429	0,408	0,401	0,401	0,404	0,408	0,4143
$n = 1$	1,136	1,512	1,869	2,252	2,582	2,873	3,109	3,29	3,41	3,51
$a = 0$	1,53	2,95	3,29	3,105	2,848	2,601	2,406	2,26	2,154	2,063

$x = 1$	1,5	2	2,5	3	3,5	10	100	∞
$\epsilon_1 = 100$	257,9	484,7	768	1100	1486	10 000	1 000 000	∞
$\alpha_1 = 1,908$	2,45	2,91	3,26	3,56	3,81	4,8	6,8	∞
$m = 0,4143$	0,441	0,471	0,49	0,51	0,52	0,5	0,5	0,5
$n = 3,51$	3,78	3,752	3,646	3,517	3,418	3	3	3
$a = 2,063$	1,8	1,7	1,68	1,69	1,7	2	2	2

Da die Zahlenwerthe der obigen Tabellen auf graphischem Wege ermittelt wurden, so dürfen dieselben zum Theil nur bis zur vorletzten Ziffer als zuverlässig betrachtet werden.

§ 52. Berechnung der Temperatur einer von fester Kugel- fläche eingeschlossenen isothermischen Gasmasse.

Die im vorigen Paragraphen gefundenen Gleichungen und Tabellen würde man zur Lösung der folgenden, von der mechanischen Wärmetheorie ganz unabhängigen Aufgabe benutzen können:

„In einem gegebenen (von fester Fläche umschlossenen) Kugelraume soll eine gegebene (gasförmige) Masse so vertheilt werden, dass das Verhältniss des Druckes zur Dichtigkeit einen überall gleich grossen vorgeschriebenen Werth annimmt.“

Nach Gleichung (515) hat das der absoluten Temperatur proportionale constante Verhältniss des Druckes zur Dichtigkeit die Grösse:

$$(543) \quad \tau = mNr = \frac{p}{\gamma} = RT.$$

Da mit der Masse und Grösse der Kugel zugleich die Werthe von N und r gegeben sind, so folgt hieraus, dass die Grösse τ nur noch abhängt von dem Werthe der Constanten m , welche letztere wiederum von der Grösse ϵ_1 abhängt, oder von dem Verhältniss der Mittelpunktsdichtigkeit zur Oberflächendichtigkeit.

Wenn man das Gesetz, nach welchem die Grösse m mit der Grösse ϵ_1 sich ändert, geometrisch darstellt, so erhält man eine „wellenförmige“ Curve, welche bei wachsender Länge und abnehmender Höhe der Wellen allmählich zu einer horizontalen geraden Linie von der constanten Ordinate 0,5 sich verflacht, indem sie — abwechselnd oberhalb und unterhalb derselben verlaufend — diese gerade Linie in einer unendlich grossen Anzahl von Punkten schneidet. Wenn also der für die Verhältnisszahl τ vorgeschriebene Werth die Grösse:

$$(544) \quad \tau_1 = \frac{Nr}{2}$$

hätte, so würde die obige Aufgabe auf unendlich viele verschiedene Arten gelöst werden können, insofern es unendlich viele Werthe von ϵ_1 gibt, für welche die Constante m den Werth $m = 0,5$ annimmt, nämlich die Werthe:

$$\epsilon_1 = 5, \quad \epsilon_1 = 930, \quad \dots \epsilon_1 = \infty.$$

Da jedem von diesen Werthen eine besondere Art der Massenvertheilung entspricht, so ergibt sich hieraus der folgende Satz:

„Eine gegebene Masse kann in einem gegebenen Kugelraume auf unendlich viele verschiedene Arten so vertheilt werden, dass das Verhältniss des Druckes zur Dichtigkeit den überall gleich grossen Werth $\frac{1}{2}Nr$ annimmt.“

Die Anzahl der möglichen Lösungen wird eine endliche, wenn $\tau \leq \tau_1$ ist, und um so kleiner, je grösser die

Differenz zwischen jenen beiden Werthen ist. Der kleinste von allen Werthen, welche die Constante m überhaupt annehmen kann, ist der Werth: $m = 0,4$, und dieser Werth entspricht nach der am Schlusse des vorigen Paragraphen berechneten Tabelle dem Werthe: $\varepsilon_1 = 36$. Der kleinste von allen Werthen, welche die Verhältnisszahl τ annehmen kann, hat also die Grösse:

$$(545) \quad \tau_{(\min)} = 0,4 \cdot N \cdot r,$$

und da zugleich: $\tau = RT$ gesetzt werden kann, so ergibt sich hieraus der folgende Satz:

„Die absolute Temperatur einer im Gleichgewichtszustande befindlichen isothermischen Gaskugel kann niemals kleiner als $0,4Nr/R$ sein.“

Hiernach erhält man z. B. für eine Gaskugel von der Grösse und Masse der Sonne, indem man: $N = 27,4$ und $r = 688\,000\,000\text{ m}$ setzt: den Werth:

$$\tau_{(\min)} = 7\,550\,000\,000 = RT_{(\min)}.$$

Für atmosphärische Luft und Wasserstoff würden hieraus resp. die folgenden Werthe sich ergeben:

$$\begin{array}{ll} R &= 29,7 & 422,6 \\ T_{(\min)} &= 258\,000\,000 & 17\,870\,000 \end{array}$$

Auf analoge Weise würde man mittelst der Tabellen des vorigen Paragraphen diejenige Art der Massenvertheilung berechnen können, bei welcher das Verhältniss des Druckes zur Dichtigkeit eine constante Grösse hat, und zugleich der Druck an der Oberfläche ein Minimum wird. Nach der im vorigen Paragraphen angewendeten Bezeichnungsweise hat dieser Druck die Grösse:

$$(546) \quad p_1 = \gamma_1 \tau = \frac{mqNr}{n}.$$

Da die Grösse q als mittlere Dichtigkeit der Kugel zu den gegebenen Grössen gehört, so wird p_1 ein Minimum, wenn das Verhältniss m/n ein Minimum wird. Nach der Tabelle entspricht der kleinste Werth dieser Verhältnisszahl dem Werthe $\varepsilon_1 = 258$, und für diesen Fall ergeben sich die folgenden Werthe:

$$(547) \quad \frac{m}{n} = \frac{0,441}{3,78} = 0,1167,$$

$$(548) \quad \tau = 0,441 Nr, \quad (549) \quad p_1 = 0,1167 q Nr.$$

Der Druck an der Oberfläche einer isothermischen Gaskugel wird also ein Minimum, wenn die Mittelpunktsdichtigkeit 258mal so gross als die Oberflächendichtigkeit ist.

§ 53. Isothermische Gaskugel mit unendlich dichter Rinde.

Den zum Gleichgewichtszustande der isothermischen Gaskugel erforderlichen Oberflächendruck p_1 kann man sich — anstatt wie im vorigen Paragraphen angenommen, durch eine feste Oberfläche — auch durch das Gewicht einer auf die Oberfläche gelegten Schicht hervorgebracht denken, welche die isothermische Gaskugel als Rinde umhüllt.

Wenn zunächst die Dichtigkeit dieser Rinde unendlich gross (oder die Dicke derselben unendlich klein) vorausgesetzt wird, wenn ferner mit P die Masse dieser Rinde und mit $N_1 g$ die Gravitationsbeschleunigung an der äusseren Oberfläche derselben bezeichnet wird, so hat das Gewicht der Rinde pro Flächeneinheit die Grösse:

$$(550) \quad p_1 = \left(\frac{N + N_1}{2} \right) \frac{P}{4r^2\pi}.$$

Für das Verhältniss der beiden Grössen N_1 und N ergibt sich aus dem Newton'schen Gravitationsgesetze der Werth:

$$(551) \quad \frac{N_1}{N} = \frac{S + P}{S},$$

und nach Substitution des hieraus für die Grösse N_1 zu entnehmenden Werthes erhält man die Gleichung:

$$(552) \quad p_1 = N \left(1 + \frac{P}{2S} \right) \frac{P}{4r^2\pi}.$$

Indem man diesen Ausdruck dem in Gleichung (546) für p_1 gefundenen Werthe gleich setzt, erhält man eine Gleichung, welcher man mit Benutzung des in Gleichung (509) für S angegebenen Werthes die folgende Form geben kann:

$$(553) \quad \left(1 + \frac{P}{2S} \right) \frac{P}{S} = \frac{3m}{n},$$

und findet durch Auflösung dieser Gleichung für das Massenverhältniss den Werth:

$$(554) \quad \frac{P}{S} = -1 + \sqrt{1 + \frac{6m}{n}}, \text{ oder: } \frac{S+P}{S} = \sqrt{1 + \frac{6m}{n}}.$$

Wenn man hierin für die Grösse m/n den in Gleichung (547) angegebenen kleinsten Werth dieser Verhältnisszahl einsetzt, so wird:

$$(555) \quad \frac{P}{S} = 0,3, \text{ oder: } \frac{S}{S+P} = \frac{10}{13} = 0,77.$$

Da die Rinde ebenfalls als gasförmig vorausgesetzt werden darf, sobald die absolute Temperatur derselben gleich Null angenommen wird, so ergibt sich hieraus der folgende Satz:

„Die Masse des isothermischen Kernes eines im Gleichgewichtszustande befindlichen gasförmigen Weltkörpers kann selbst beim Zusammentreffen der günstigsten Umstände niemals mehr als 77 Proc. von der Masse des ganzen Weltkörpers betragen.“

Da jedoch der hier angenommene Gleichgewichtszustand nur im Sinne der Mechanik als Gleichgewichtszustand gelten kann, nicht aber im Sinne der Wärmetheorie — insofern die Temperaturdifferenz zwischen Kern und Rinde das sofortige Eintreten einer Wärmebewegung bedingen müsste —, so wird bei gleichzeitig vorhandenem thermischen Gleichgewichte jenes Massenverhältniss stets kleiner als 0,77 sein.

Wenn mit T' die „mittlere“ Temperatur der ganzen Kugel bezeichnet wird, so ist nach der oben in Bezug auf die Rinde gemachten Voraussetzung:

$$(556) \quad (S + P) T' = S T + 0$$

zu setzen, und nach Substitution des aus Gleichung (543) für T zu entnehmenden Werthes erhält man für die mittlere Temperatur die Gleichung:

$$(557) \quad T' = \frac{S m N r}{(S + P) R},$$

welcher man nach Gleichung (551) auch die folgende Form geben kann:

$$(558) \quad T' = \left(\frac{S}{S + P} \right)^2 \frac{m N_1 r}{R}.$$

Wenn man hierin für das Massenverhältniss den in Gleichung (554) gefundenen Werth einsetzt, so erhält man für T' den Werth:

$$(559) \quad T' = \frac{N_1 r}{\left(\frac{1}{m} + \frac{6}{n} \right) R}.$$

Nach der am Schlusse des § 51 berechneten Tabelle entspricht der kleinste von allen Werthen, welche der Ausdruck auf der rechten Seite annehmen kann, dem Werthe: $\varepsilon_1 = 1$, für welchen $m = \infty$ und $n = 1$ wird; folglich ist:

$$(560) \quad T'_{(\min)} = \frac{N_1 r}{6R}.$$

Aus den Gleichungen (543) und (554) ergibt sich, dass diesem Falle die Werthe $T = \infty$ und $S = 0$ entsprechen. Die mittlere Temperatur der ganzen Kugel wird also ein Minimum, wenn die Temperatur des isothermischen Kernes unendlich gross, und zugleich die Dichtigkeit desselben unendlich klein ist.

Zu demselben Resultate führt auch der in § 20 (Gleichung 190) gefundene Satz, nach welchem das Verhältniss des Potentialwerthes einer im Gleichgewichtszustande befindlichen Gaskugel zu dem mechanischen Aequivalente der inneren Wärme derselben den constanten Werth: $3(k-1)$ hat. Das mechanische Aequivalent der inneren Wärme einer Gaskugel von der mittleren Temperatur T' und der Masse M hat die Grösse:

$$(561) \quad U = \frac{c_v T' M}{A} = \frac{M T' R}{k-1},$$

und wenn die ganze Masse, über die Kugeloberfläche gleichförmig vertheilt, eine „Hohlkugel“ von unendlich kleiner Wandstärke bildet, so hat das Potential der Masse die Grösse:

$$(562) \quad \mathfrak{U} = \frac{M N_1 r}{2}.$$

Indem man nunmehr $\mathfrak{U} = 3(k-1)U$ setzt, gelangt man ebenfalls zu dem in Gleichung (560) gefundenen Werthe. Da der in Gleichung (562) angegebene Werth das absolute Minimum darstellt von allen Werthen, welche das Potential einer kugelförmigen Masse bei gegebener Grösse des Halbmessers überhaupt annehmen kann, so ergibt sich hieraus der folgende Satz:

„Die mittlere Temperatur einer im Gleichgewichtszustande befindlichen Gaskugel kann überhaupt nicht kleiner als $N_1 r / 6R$ sein.“

Für eine Gaskugel von der Grösse und Masse der Sonne würde man nach diesem Satze, indem man $N_1 = 27,4$ und $r = 688\,000\,000$ m setzt, die folgenden zusammengehörigen Werthe erhalten:

$$\begin{array}{rcl} R & = & 29,27 \qquad 422,6 \\ T_{(\min)} & = & 107\,480\,000 \qquad 7\,444\,000. \end{array}$$

Der oben definirte Zustand einer Gaskugel, deren mittlere Temperatur das absolute Minimum erreicht hat, würde ein „labiler“ Gleichgewichtszustand sein. Die Grösse r' , bis zu welcher der Halbmesser beim Uebergange in den „indifferenten“ Gleichgewichtszustand zunehmen würde, wenn dieser Uebergang ohne Wärmezuführung und ohne Wärmeentziehung stattfände, kann man berechnen, indem man den in Gleichung (562) angegebenen Potentialwerth dem in § 32 für die „adiabatische“ Gaskugel berechneten Potentialwerthe gleich setzt; man erhält dann die Gleichung:

$$(563) \qquad \frac{r'}{r} = \frac{6(k-1)}{5k-6}.$$

Wenn man hierin z. B. $k = 1,41$ setzt, so erhält man den Werth:

$$(564) \qquad \frac{r'}{r} = 2,343.$$

Da das Verhältniss der inneren Wärme zu dem Potentialwerthe eine constante Grösse hat, so würde bei diesem Uebergange die mittlere Temperatur der Gaskugel unverändert bleiben.

§ 54. Adiabatische Gaskugel mit isothermischem Kerne.

Wenn man der im vorigen Paragraphen angenommenen absolut kalten, unendlich dichten Oberflächenschicht eine gewisse Wärmequantität zuführte, so würden infolge der dadurch verursachten Ausdehnung die Abstände der Massentheiligen vom Gravitationscentrum zunehmen, und das Gewicht der aufgelegten Schicht würde nun nicht mehr ausreichen, um auf die Oberfläche der isothermischen Kugel den zum Gleichgewichte derselben erforderlichen Druck hervorzubringen. Wenn also dieser Gleichgewichtszustand dennoch unverändert fortbestehen sollte, so müsste gleichzeitig die „Masse“ der Schicht entsprechend vergrössert werden.

Die zugeführte Wärme kann man sich in solcher Weise auf die Masse der Oberflächenschicht vertheilt denken, dass die Zustandslinie derselben die adiabatische Form annimmt. Denkt man sich ferner jene Wärmezuführung und Massenvergrößerung so lange fortgesetzt, bis die unterste Schicht der adiabatischen Hülle die Temperatur des isothermischen Kernes angenommen hat, so erkennt man, dass in diesem Falle ein stetiger Uebergang aus der isothermischen Zustandslinie des Kernes in die adiabatische Zustandslinie der atmosphärischen Hülle stattfinden wird, insofern an der Uebergangsstelle sowohl die Drucke als auch die Temperaturen und infolge dessen auch die Dichtigkeiten nunmehr in beiden Massen übereinstimmende Werthe angenommen haben. Das Verhältniss der Masse des isothermischen Kernes zu der ganzen Masse wird von dem für die Verhältnisszahl ϵ_1 gewählten Werthe abhängen, und mit Hülfe der Tabelle des § 51 kann derjenige Werth von ϵ_1 , für welchen das Massenverhältniss $S/(S+P)$ ein Maximum wird, auf folgende Art ermittelt werden.

Nach § 1 und § 35 bildet die (in Fig. 23 durch die schraffierte Fläche F repräsentirte) mechanische Arbeit, welche zum Heben eines Massenkilogramms von der Oberfläche des isothermischen Kernes bis zur oberen Grenzfläche der adiabatischen Atmosphäre erforderlich sein würde, das mechanische Aequivalent der Wärmequantität, welche demselben zugeführt werden müsste, um bei constantem Drucke die Temperatur desselben von Null bis T zu erhöhen; folglich ist:

$$(565) \quad c_p T = AF, \text{ oder: } c_p \tau = ARF.$$

Hierin kam: $AR = c_p - c_v$ gesetzt werden, und nach Substitution des in Gleichung (543) für τ gefundenen Werthes erhält man hieraus für F den Werth:

$$(566) \quad F = \frac{kmNr}{k-1}.$$

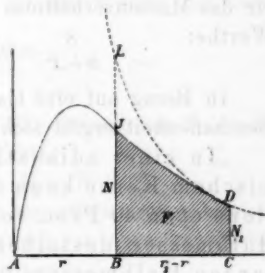


Fig. 23.

Nach der Tabelle des § 51 entspricht dem Werthe: $\varepsilon_1 = 36$ der Werth: $m = 0,4$, als kleinster von allen Werthen, welche der Coëfficient m annehmen kann. Hiernach erhält man für das Minimum von F , indem man zugleich $k=1,41$ setzt, den Werth: (567) $F_{(\min)} = 1,376$. Nr.

In Fig. 23 repräsentirt $AB = r$ den Halbmesser des isothermischen Kernes und $AC = r_1$ den Halbmesser der ganzen Kugel. Die punktirte Curve DL veranschaulicht das Gesetz, nach welchem die Gravitationsbeschleunigung mit dem Abstände vom Mittelpunkte sich ändern würde, wenn die ganze Masse im Mittelpunkte concentrirt wäre. Nach § 35 wird also das Massenverhältniss $S/(S+P)$ durch das Verhältniss der beiden Ordinaten BJ und BL dargestellt. Indem man die (mit Benutzung der in § 31 und § 35 erklärten Methode auszuführende) Construction der Gravitationscurve JD , von dem Punkte J ausgehend, so weit fortsetzt, bis die Fläche F den oben angegebenen Werth erreicht hat, findet man resp. für das Massenverhältniss und das Halbmesserverhältniss die Werthe:

$$\frac{S}{S+P} = 0,3945, \quad \frac{r}{r_1} = 0,2.$$

In Bezug auf eine Gasart von der oben angenommenen Beschaffenheit ergibt sich hieraus der folgende Satz:

„In einer adiabatischen Gaskugel mit isothermischem Kerne kann die Masse des letzteren höchstens etwa 40 Proc. von der ganzen Masse, und der Halbmesser desselben höchstens ein Fünftel des ganzen Halbmessers betragen.“

Das Gesetz, nach welchem die Masse und die Wärme in einer solchen Gaskugel vertheilt sind, ergibt sich aus den in nachfolgender Tabelle zusammengestellten Zahlenwerthen.

$\frac{q}{r}$	= 0	0,5	1	2	3	4	5
γ_0	= 1	7	36	202	1296	14400	∞
γ	= 0	1,74	1	0,48	0,26	0,16	0,1013
$\frac{M}{S+P}$	= 0	0,17	0,3945	0,765	0,94	0,994	1
$\frac{T}{T_0}$	= 1	1	1	0,493	0,233	0,0872	0

Für die mittlere Temperatur der adiabatischen Hülle erhält man nach dieser Tabelle, indem man die einzelnen Massentheile mit ihren Temperaturen multiplicirt und die Summe dieser Producte durch die Massensumme dividirt, den Werth:

$$(568) \quad T_1 = 0,572 \cdot T_0.$$

Die mittlere Temperatur der ganzen Gaskugel hat also die Grösse:

$$(569) \quad T' = \frac{S T_0 + P T_1}{S + P} = 0,741 \cdot T_0.$$

Für die Temperatur des isothermischen Kernes ist nach obiger Tabelle der Werth:

$$(570) \quad T_0 = \frac{0,4 N r}{R} = 0,79 \frac{N_1 r_1}{R},$$

einzusetzen, und nach Substitution desselben erhält man für T' den Werth:

$$(571) \quad T' = 0,5852 \cdot \frac{N_1 r_1}{R}.$$

Das mechanische Aequivalent der inneren Wärme hat demnach die Grösse:

$$(572) \quad U = \frac{c_v T'}{A} (S + P) = \frac{0,5852 \cdot N_1 r_1 (S + P)}{k - 1},$$

und nach dem in § 20 (Gleichung 190) gefundenen Satze erhält man für das Potential den Werth:

$$(573) \quad \mathfrak{U} = 3(k - 1) U = 1,756 \cdot N_1 r_1 (S + P).$$

Nach § 32 hat das Potential einer im adiabatischen Gleichgewichtszustande befindlichen Gaskugel von derselben Masse und demselben Halbmesser die Grösse:

$$(574) \quad \mathfrak{U}_0 = 1,17 \cdot N_1 r_1 (S + P).$$

Für das Verhältniss der beiden Potentialwerthe ergibt sich hiernach der Werth:

$$(575) \quad \frac{\mathfrak{U}}{\mathfrak{U}_0} = \frac{1,756}{1,17} = 1,5.$$

Wenn man den oben definirten Gleichgewichtszustand einer adiabatischen Gaskugel mit einem isothermischen Kerne, dessen Masse den Maximalwerth von 40 Proc. der ganzen Masse erreicht hat, in abgekürzter Redeform den „isothermisch-adiabatischen“ Gleichgewichtszustand nennt, so ergibt sich hieraus der folgende Satz:

„Während des ohne Volumenänderung erfolgenden Ueberganges einer Gaskugel aus dem adiabatischen Gleichgewichtszustande in den isothermisch-adiabatischen Gleichgewichtszustand wächst der Potentialwerth — und infolge dessen auch die innere Wärme — um 50 Procent.“

Eine solche Zustandsänderung kann man sich (nach § 49) z. B. dadurch hervorgebracht denken, dass den Oberflächenschichten fortwährend Wärme entzogen wird, und die infolge dessen bis zum Mittelpunkt herabsinkenden Massentheile daselbst allmählich zu einem isothermischen Kerne sich ansammeln. Nach § 10 und § 14 beträgt die abgegebene Wärmequantität stets 18,7 Proc. vom Wärmeäquivalente der Potentialzunahme. Für die pro Massenkilogramm durchschnittlich abgegebene Wärmequantität ergibt sich hiernach der Werth:

$$(576) \quad Q = 0,187 A \left(\frac{\mathfrak{M} - \mathfrak{M}_0}{S + P} \right) = 0,000\,258\,3 \cdot N_1 r_1.$$

Wenn man hierin $N_1 = 27,4$ und $r_1 = 688\,000\,000$ m setzt, so erhält man für eine Gaskugel von der Grösse und Masse der Sonne den Werth:

(577) $Q = 4\,876\,000$ Wärmeeinheiten, und wenn man zugleich annimmt, dass die jährlich ausgestrahlte Wärmequantität, wie bei der Sonne, $\frac{1}{4}$ Wärmeeinheiten pro Kilogramm beträgt, so würde die Dauer jenes Ueberganges 3 657 000 Jahre betragen.

Den Uebergang aus dem adiabatischen in den isothermisch-adiabatischen Gleichgewichtszustand kann man sich auch — ohne Annahme einer Wärmeabgabe nach aussen hin — durch alleinige Aenderung der Wärmevertheilung im Inneren der Masse, nämlich durch Wärmeübertragung von den inneren heisseren auf die äusseren kälteren Schichten, hervorgebracht denken. In diesem Falle würde jener Uebergang mit einer Volumenvergrösserung verbunden sein, und da der Potentialwerth dem reciproken Werthe des Halbmessers proportional ist, so kann man dem obigen Satze auch die folgende Form geben:

„Bei dem ohne Wärmeabgabe erfolgenden Ueber-

gange einer Gaskugel aus dem adiabatischen in den isothermisch-adiabatischen Gleichgewichtszustand wächst der Halbmesser bis auf das Anderthalbfache seiner ursprünglichen Grösse.“

§ 55. Einfluss der Temperatúrausgleichungen auf die Form der Zustandslinie.

Das Potential einer Kugel von der Masse S und dem Halbmesser r kann man unter den in § 32 hinsichtlich des Massenvertheilungsgesetzes gemachten Voraussetzungen, wenn mit \mathfrak{E} die Erdmasse und mit r der Erdhalbmesser bezeichnet wird, berechnen aus der Gleichung:

$$(578) \quad \mathfrak{U} = \frac{3(k-1)S^2r^2}{(5k-6)\mathfrak{E}r}.$$

Diese Gleichung gilt für jede beliebige im Gleichgewichtszustande befindliche Kugel, deren Masse nach dem Gesetze:

$$(579) \quad \frac{p}{r^k} = \text{Const.},$$

im Inneren des Kugelraumes vertheilt ist, und wenn darin für k das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen des betreffenden Gases eingesetzt wird, so gilt dieselbe für den speciellen Fall einer im adiabatischen Gleichgewichtszustande befindlichen Gaskugel.

Bei einer ohne Wärmezuführung und ohne Wärmeabgabe erfolgenden Zustandsänderung bleibt der Potentialwerth constant, und wenn zugleich die Zustandsänderung so beschaffen ist, dass die Bedingungsgleichung (579) stets erfüllt bleibt, so ist der Halbmesser:

$$(580) \quad r = \frac{3(k-1)S^2r^2}{(5k-6)\mathfrak{U}},$$

als eine nur von dem Werthe des Exponenten k abhängige veränderliche Grösse zu behandeln. Für den Differentialquotienten von r ergibt sich aus obiger Gleichung der Werth:

$$(581) \quad \frac{dr}{dk} = - \frac{3S^2r^2}{\mathfrak{U}(5k-6)^2}.$$

Wenn die Gaskugel anfangs in demjenigen Zustande sich befand, welcher den Werthen $k=k_0$ und $r=r_0$ entspricht, so ist:

$$(582) \quad r_0 = \frac{3(k_0-1)S^2r^2}{(5k_0-6)\mathfrak{U}},$$

zu setzen, und mit Benutzung dieses Ausdruckes kann man den obigen beiden Gleichungen, indem man zugleich: $k_0 = 1,41$ setzt auch die folgenden Formen geben:

$$(583) \quad \frac{r}{r_0} = 2,561 \left(\frac{k-1}{5k-6} \right),$$

$$(584) \quad \frac{dr}{dk} = - \frac{2,561 \cdot r_0}{(5k-6)^2}.$$

Diese Gleichungen zeigen, dass der Abnahme des Exponenten k ein Wachsen des Halbmessers r entspricht, und dass dieses Wachsen um so rascher erfolgt, je mehr der Exponent dem Werthe $k = \frac{2}{3}$ sich nähert. Aus den obigen Gleichungen ergeben sich z. B. die nachfolgenden zusammengehörigen Zahlenwerthe:

k	$= 1,41$	$\frac{4}{3}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{2}{3}$
$\frac{r}{r_0}$	$= 1$	1,28	2,561	∞
$-\frac{1}{r_0} \cdot \frac{dr}{dk}$	$= 2,323$	5,762	41	∞

Die den Werthen $k = \frac{2}{3}$ und $r = \infty$ entsprechende Zustandslinie kann man auf ähnliche Weise wie die isothermische Zustandslinie mittelst der in § 51 erklärten graphischen Methode berechnen, und wenn man (wie in § 51) mit dem Index „Eins“ die Werthe der veränderlichen Grössen für diejenige Stelle bezeichnet, an welcher die Dichtigkeit den hundertsten Theil von der Mittelpunktsdichtigkeit beträgt, so ergeben sich die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Zahlenwerthe.

$\frac{p}{p_1} = 0$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$	1	1,5	2	∞
$\frac{\gamma}{\gamma_1} = 100$	50	12,4	3,2	1	0,17	0,04	0
$\frac{v}{v_1} = 0$	2,6	2,25	1,5	1	0,51	0,31	0
$\frac{M}{S} = 0$	0,12	0,42	0,64	0,76	0,87	0,91	1
$\frac{T}{T_0} = 1$	0,87	0,65	0,51	0,40	0,28	0,21	0

Dem Werthe $k = \frac{2}{3}$ würde bei endlicher Grösse des Halbmessers (nach § 31 und § 32) ein unendlich grosser

Potentialwerth entsprechen, nämlich der Fall in welchem die ganze Masse im Mittelpunkte concentrirt, und die Dichtigkeit ausserhalb desselben überall gleich Null ist. Wenn dagegen der Halbmesser selbst unendlich gross ist, so kann das Potential der Kugel jeden beliebigen zwischen 0 und ∞ liegenden Werth annehmen. Da im vorliegenden Falle der Potentialwerth — so wie auch die demselben proportionale innere Wärme — während der Zustandsänderung constant blieb, so kann man die absoluten Werthe der Grössen γ_0 und T_0 berechnen, indem man die der neuen Zustandslinie entsprechende mittlere Temperatur dem gegebenen Anfangswerthe derselben gleich setzt, woraus in Bezug auf die Aenderungen dieser Grössen die folgenden Resultate sich ergeben. Während der Exponent k von dem Werthe $k_0 = 1,41$ bis zu dem Werthe $k = \frac{1}{2}$ abnimmt, und der Halbmesser von dem Werthe $r = r_0$ bis zu dem Werthe $r = \infty$ zunimmt, ändert sich der Zustand der Gaskugel in solcher Weise, dass die Mittelpunktsdichtigkeit bis auf 53 Proc., die Mittelpunkts Temperatur bis auf 93 Proc., und die in dem ursprünglichen Kugelraume enthaltene Masse bis auf 76 Proc. der anfänglichen Grösse abnimmt, während die übrigen 24 Proc. der Masse in dem unendlichen Raume ausserhalb jener Kugelfläche sich vertheilen.

Der „isothermischen“ Zustandslinie würde der Werth $k = 1$ entsprechen. Jede Annäherung an den isothermischen Zustand würde also eine Abnahme des Exponenten k und eine Zunahme des Halbmessers r bedingen. Eine solche Zustandsänderung könnte z. B. dadurch hervorgebracht werden, dass — entweder durch Leitung oder durch Strahlung — eine Wärmeübertragung von den inneren heisseren auf die äusseren kälteren Schichten stattfindet.

Nach § 8 und § 12 bedingt die mit der Wärmeabgabe nach aussen verbundene Zunahme des Potentialwerthes ein fortwährendes Wachsen der Mittelpunktsdichtigkeit und der Mittelpunkts Temperatur. Während bei geringer Dichtigkeit und niedriger Temperatur die adiabatische Zustandslinie als diejenige anzusehen ist, welche dem natürlichen Gleichgewichtszustande der Gaskugel entspricht, wird höchst wahr-

scheinlich bei grosser Dichtigkeit und hoher Temperatur die Tendenz zur Temperatúrausgleichung ihren Einfluss geltend machen, und infolge dessen eine Wärmeübertragung von den inneren auf die äusseren Schichten, also eine Annäherung an die isothermische Zustandslinie stattfinden können.

Wenn eine solche Wärmeübertragung nach allen Richtungen hin gleichmässig erfolgte, so würde die ganze Masse mit Beibehaltung ihrer Kugelgestalt zu einem grösseren Volumen anschwellen. Wenn dagegen die Ursachen einer solchen Zustandsänderung auf den Raum innerhalb eines bestimmten Kugelsectors beschränkt wären, so könnte auf diese Weise vorübergehend eine locale Anschwellung hervorgebracht werden, deren Wachsen mit um so grösserer Geschwindigkeit erfolgen würde, jemeher die Masse bereits demjenigen Zustande sich genähert hatte, welchem der Werth $k = \frac{1}{2}$ entspricht.

Eine Wiederannäherung an den adiabatischen Zustand würde in entgegengesetztem Sinne wirken, insofern dieselbe mit einem Wachsen des Exponenten k und einer Abnahme des Halbmessers r verbunden sein würde. Zur Erklärung des gelegentlichen Entstehens von Protuberanzen und Depressionen an der Oberfläche würde hiernach die Annahme des Vorhandenseins von Ursachen schon ausreichen, durch welche zeitweilig gewisse — wenn auch geringfügige — Unterschiede zwischen den Zuständen der in den verschiedenen Sectorräumen enthaltenen Massen bedingt werden.

Berichtigung.

In § 21 sind die auf Gleichung (197) folgenden fünf Zeilen zu streichen und durch die hier folgenden Zeilen zu ersetzen:

„— und die in Arbeitseinheiten ausgedrückte innere Wärme der isentropischen Gaskugel hat nach Gleichung (190) die Grösse:

$$(198) \quad U = \frac{1,2 N P r}{1,23}.$$

Indem man diese beiden Ausdrücke einander gleich setzt, erhält man —“.